UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MAR 19 '65

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

80. BAND, 4. HEFT
MIT 34 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM AUGUST 1949)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 13. u. 27. X., 10. u. 24. XI., 8. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

80. Band / 4. Heft

Seite

Kofler A. Zur quasi-eutektischen Synkristallisation binärer Gemische... 441

Abel, E. Über „persalpetrige Säure" 449

Abel, E. Zur Kinetik von Permanganat 455

Breitenbach, J. W. und **W. Schulz.** Zur Kenntnis der Einwirkung von Chinonen und Peroxyden auf Styrol 463

Ebert, L. und **H. Tschamler.** Ideale und beschränkt-ideale Mischungen 473

Treiber, E. und **G. Porod.** Eine neue Extrapolationsmethode zur Berechnung der Molpolarisation und des Dipolmoments gelöster Stoffe 481

Glöckner, B. Die Indikatoreigenschaften des vicinalen m-Xylenolphthaleins (3′,5′,3″,5″-Tetramethylphenolphthalein) 489

Glöckner, B. Konstitution und Indikatoreigenschaften. (1. Mitteilung.) 493

Gruber, W. und **K. Schlögl.** Synthese des d-Pseudoconhydrins..... 499

Flaschka, H. Eine rasche Bestimmung von Calcium und Magnesium... 506

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur quasi-eutektischen Synkristallisation binärer Gemische.

Von

A. Kofler, Innsbruck.

Mit 14 Abbildungen.

(*Eingelangt am 1. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.*)

In früheren Arbeiten[1, 2, 3] wurde gezeigt, daß die Kristallabscheidung in unterkühlten Mischschmelzen von Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird, die durch die relativ sich ändernde Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) der Komponenten bedingt sind.

Die Komponenten *eutektischer Mischungen* können sich bei *Unterkühlung* nur dann normal, das ist *gleichzeitig* abscheiden, wenn die K. G. der Komponenten gleichartig gestiegen ist, was im allgemeinen, nach Beobachtungen an organischen Stoffsystemen, nur selten der Fall ist.

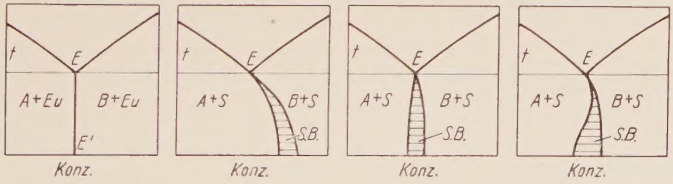


Abb. 1. Normale Abscheidungsfolge. Abb. 2. Typus A. Abb. 3. Typus B. Abb. 4. Typus C. Quasi-eutektische Synkristallisation.

Diese Tatsache führt bei der Erstarrung unterkühlter Mischungen einerseits zu *anomaler Kristallisation eutektischer Mischungen*, anderseits zu gleichzeitiger, das ist *quasi-eutektischer* Abscheidung von Mischungen, deren Konzentration *nicht* der eutektischen entspricht. Ferner erfolgt

[1] *A. Kofler*, I. Mitt. Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 391 (1943); II. Mitt. Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 110 (1944); III. Mitt. Mh. Chem. **78**, 58 (1948).

[2] *A. Kofler*, Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt. **1**, 24 (1948).

[3] *L.* und *A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner, 1948.

die quasi-eutektische Abscheidung nicht nur bei einer bestimmten Zusammensetzung, sondern in einem mit dem Unterkühlungsgrad sich zunächst verbreiternden Konzentrationsintervall; die eutektische Vertikale

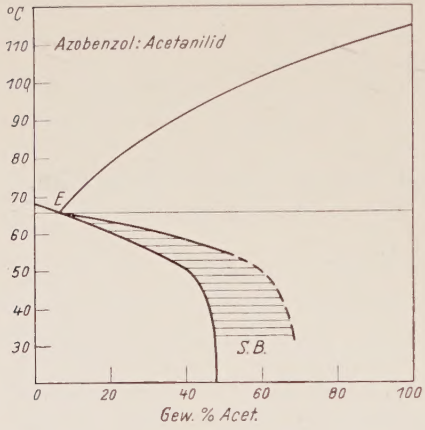


Abb. 5.

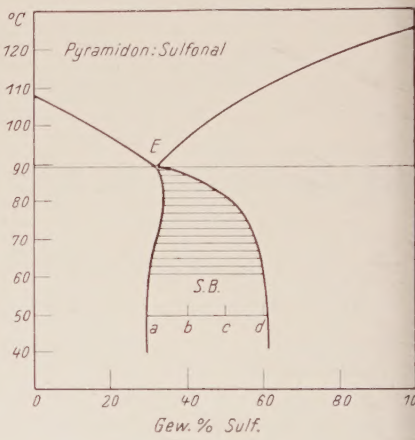


Abb. 6.

E—*E'* der Abb. 1 erscheint daher in zwei Linien gespalten (Abb. 2, 3, 4), die das Konzentrationsintervall *gleichzeitiger* Abscheidung der Komponenten einschließen. Dieses Konzentrationsintervall wurde als *quasi-eutektischer Synkristallisationsbereich* (S. B.) bezeichnet.[1, 2]

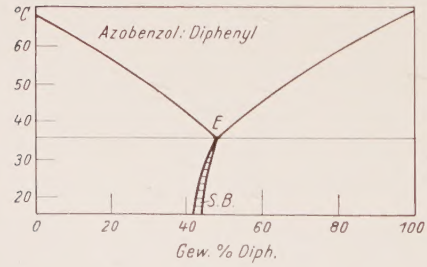


Abb. 7.

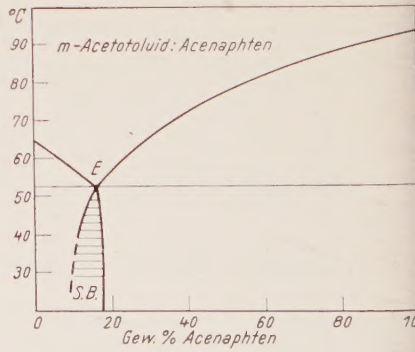


Abb. 8.

Die beobachteten Anomalien lassen sich in *drei Typen* (*A*, *B*, *C*) einordnen.[2] Bei *Typus A* (Abb. 2) liegt der S. B. in dem ganzen beobachteten Unterkühlungsbereich vollständig *außerhalb* der eutektischen Konzentration. Bei *Typus B* (Abb. 3) beschränkt sich die Abweichung auf eine Verbreiterung des S. B. nach beiden Seiten des eutektischen

Punktes. Fälle dieser Art wurden bereits von *Tammann* und *Botschwar*[4] beschrieben, wobei jedoch die Angaben bei den untersuchten Systemen teilweise nicht den Tatsachen entsprechen.[2] *Typus C* (Abb. 4) stellt eine Kombination von *A* und *B* dar, indem bei geringer Unterkühlung Typus *A*, bei stärkerer Typus *B* vorliegt. In allen drei Fällen stellt sich bei einer Unterkühlung von etwa 20 bis 30° ähnlich wie bei der Unterkühlung reiner Stoffe[5] ein stationärer Zustand ein, das heißt es entsteht ein „Gebiet der konstanten K. G." (*Tammann*[4, 5]).

Die K. G. eines Stoffes wird in einer Mischung hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit, ferner noch vom Unterkühlungsgrad und von der Oberflächenspannung beeinflußt.[6, 7, 8] Da die Diffusionsgeschwindigkeit wieder in erster Linie von der Konzentration der Schmelze abhängt, kann man, wenn man die spezifische K. G. einerseits und die eutektische Konzentration anderseits kennt, mit großer Wahrscheinlichkeit *Voraussagen* bezüglich des auftretenden Typus des S. B. machen. Kombiniert man z. B. eine rasch kristallisierende Substanz *A* mit einem weniger kristallisationsfreudigen, aber viel höherschmelzenden Stoff, so ist in der Regel ein Typus *A* mit großer Abweichung des S. B. vom eutektischen Punkt zu erwarten, da zu der großen K. G. von *A* noch die bessere Diffusionsbedingung kommt; denn das Eutektikum liegt in Fällen großer Schmelzpunktdifferenz im allgemeinen bei hoher Konzentration der niedriger schmelzenden Komponente *A*. So lassen sich z. B. für die Stoffe Azobenzol oder Naphthalin, die durch große spezifische K. G. ausgezeichnet sind, leicht Partner finden, die im Zweistoffsystem zu stark abweichenden S. B. nach Typus *A* führen. Im System *Azobenzol : Acetanilid* (Abb. 5), dessen Eutektikum bei 66° und 6,5% Acetanilid liegt, macht sich die große spezifische K. G. des Azobenzols besonders stark bemerkbar. Schon bei ganz geringfügiger Unterkühlung erfolgt eine beträchtliche Primärabscheidung von Azobenzol, die mit Zunahme der Unterkühlung noch rasch steigt. Erst ab einer Unter-

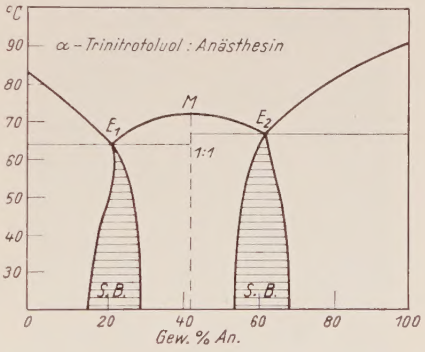


Abb. 9.

[4] *G. Tammann* und *A. Botschwar*, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 27 (1926).
[5] *G. Tammann*, Aggregatzustände. Braunschweig, 1923.
[6] *G. Tammann*, Z. Metallkunde **25**, 236 (1933).
[7] *A. Papapetrou*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **92**, 89 (1935).
[8] *E. Scheil*, Metallforschung **1**, 1 (1946).

kühlung von etwa 20° wird die Zunahme der K. G. des Azobenzols geringer, so daß zwischen 48 bis 70% Acetanilid das „Gebiet der konstanten K. G." erreicht wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Naphthalin : Brenzkatechin ($E = 75°$, 16% Brenzkatechin), dessen Gebiet der konstanten K. G. zwischen 50 bis 70% Brenzkatechin liegt.

Bei annähernd gleicher K. G. und nicht großer Schmelzpunktdifferenz liegt in der Regel der S. B. bei mittleren Konzentrationen, wie bei den

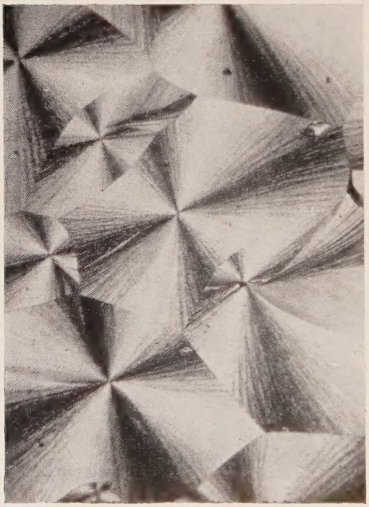


Abb. 10. Sphärolithisches Synkristallisat von 30% Hexogen und 70% m-Dinitrobenzol bei 30°. Vergr. 80fach.

Abb. 11. Gebündeltes Synkristallisat von 30% Hexogen und 70% m-Dinitrobenzol bei 75°. Vergr. 80fach.

Zweistoffsystemen α-Trinitrotoluol : m-Dinitrobenzol ($E = 51°$, 42% Dinitrobenzol), Benzil : β-Naphthylamin ($E = 67°$, 34% Naphthylamin) und Pyramidon : Sulfonal ($E = 84°$, 32% Sulfonal) Abb. 6.

Ist außerdem die spezifische K. G. beider Komponenten sehr groß, so wird der S. B. — bei geringer Abweichung von der eutektischen Konzentration — sehr schmal, was offenbar damit zusammenhängt, daß die Steigerung der K. G. — bei Unterkühlung im Verhältniszu der großen spezifischen K. G. nicht zur Geltung kommt. Einen solchen Fall stellt Azobenzol : Diphenyl ($E = 36°$, 48% Diphenyl) der Abb. 7 dar; ähnlich liegen die Verhältnisse bei Acenaphthen : Fluoren ($E = 66°$, 44% Fluoren) und Fluoren : Stilben ($E = 83°$, 41,5% Stilben). Bei dem letzten System ist der S. B. besonders schmal und kaum von der eutektischen Konzentration abweichend; da schon bei verhältnismäßig geringer Unterkühlung

spontane Kristallisation eintritt, kann der S. B. nur etwa bis 15° Unterkühlung verfolgt werden.

Das Verhalten des in Abb. 7 dargestellten Systems nähert sich stark den Verhältnissen bei anderen Stoffgruppen, z. B. bei Metallen; da sich letztere durch besonders große K. G. auszeichnen, ist das relativ seltene Auftreten einer „Verschiebung des eutektischen Punktes" erklärlich. Wählt man die Komponenten so, daß die spezifische K. G. einer Komponente bemerkenswert geringer ist als die der anderen, so kann man, mit Berücksichtigung der Schmelzpunktverhältnisse, S. B. erhalten, die stark einseitig liegen, wie z. B. das System Trional : Stilben zeigt. Besitzt die niedriger schmelzende Komponente eine extrem geringe K. G., so erstreckt sich der S. B. noch weiter gegen hohe Konzentrationen dieser Komponente, wie z. B. bei m-Acetotoluid : Acenaphthen ($E = 53{,}5°$, 17% Acenaphthen) der Abb. 8. In Abb. 9 sind die S. B. des Systems α-Trinitrotoluol : Anästhesin ($E = 64°$, $M = 72°$, $E_2 = 67°$) dargestellt, in dem eine *Molekülverbindung* auftritt.

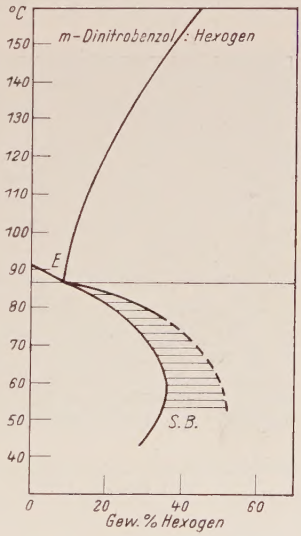


Abb. 12.

Die Ermittlung des S. B. erfolgt, wie bereits in den früheren Arbeiten[1, 2, 3] eingehend beschrieben wurde, durch Impfung eines auf den zu untersuchenden Unterkühlungsgrad am Mikroheiztisch[3] eingestellten Objektträger-Deckglaspräparates mit *Keimen beider Stoffe*. Nur bei wenigen Stoffpaaren, wie z. B. bei Pyramidon : Sulfonal (Abb. 6), ist bei stärkerer Unterkühlung *kein Impfen* notwendig, da spontane Keimbildung mit gegenseitiger Keiminduktion erfolgt. Jedenfalls ist es nur bei Anwesenheit von *Keimen beider Stoffe* möglich, die Frage des S. B. eines Systems zu entscheiden. Dies wird deshalb besonders hervorgehoben, weil bei Metallgemischen analoge Abweichungen, wie sie der Typus *A* darstellt und die als „Verschiebung des eutektischen Punktes"[9, 10] bezeichnet wurden, später durch Ausbleiben bestimmter Keimbildung erklärt worden sind. Natürlicherweise ist eine Unterkühlung überhaupt nur möglich, wenn bei Sinken unter die eutektische Temperatur zunächst die Keimbildung ausbleibt.

Treten zunächst nur Keime *einer Komponente* auf, so kann es unter

[9] *E. H. Dix*, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **25**, 120 (1925).

[10] *N. Fuß*, Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen. Berlin: Springer-Verlag, 1934.

bestimmten Voraussetzungen und in Abhängigkeit von der Lage des S. B. zu einer weiteren Anomalie der Abscheidung kommen, die zu der auch bei Metallen bekannten Erscheinung der *Hofbildung* führt. Die Beobachtungen in dieser Richtung bei organischen Zweistoffgemischen[2, 3] sollen durch weitere systematische Untersuchungen ergänzt und an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die bei der quasi-eutektischen Synkristallisation erhaltenen Strukturen lassen sich von wirklich eutektischen nicht unterscheiden, da sie ihre Entstehung dem gleichen Abscheidungsmechanismus verdanken. Die gegenseitige Anordnung der Komponenten entspricht bei organischen Stoffen meist nur einer Parallellagerung der Richtungen größter K. G., so daß die spezifischen Gesetzmäßigkeiten, die von *Straumanis* und *Brakšs*[11] an Metallgemischen studiert wurden, in der Regel nicht erfüllt werden. Letztere stellen offenbar *spezielle* Fälle dar insofern, als sie bestimmte gitterstrukturelle Beziehungen der Komponenten zur Voraussetzung haben. Auch in dieser Richtung sind eingehende Untersuchungen im Gange.

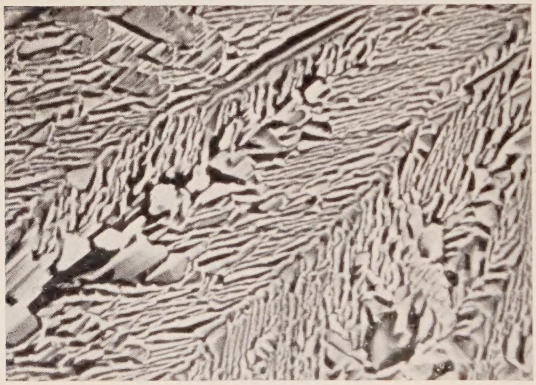


Abb. 13. Dentritisches Synkristallisat von je 50% Antipyrin und Sulfonal bei 75°. Vergr. 400fach.

Was den *Habitus* der Synkristallisate betrifft, so treten bei organischen Stoffen bei größerem Unterkühlungsgrad feinfaserige bzw. sphärolithische Kristallisate auf, bei geringerem Unterkühlungsgrad gebündelte Aggregate mit faseriger oder dendritischer Teilstruktur, wie sie in Abb. 10 und 11 dargestellt sind. Es handelt sich dabei um eine 30% *Hexogen* enthaltende Mischung mit *m-Dinitrobenzol*. Die in Abb. 10 dargestellten Sphärolithe sind bei rascher Abkühlung dieser vollständig geschmolzenen Mischung auf etwa 30° erhalten worden; das gebündelte Synkristallisat der Abb. 11 bei 75°. Die Bündel entsprechen den „eutektischen Körnern“.[12, 13, 8] Das Bild der Abb. 11 ist für Synkristallisate, die bei geringer Unterkühlung

[11] *H. Straumanis* und *N. Brakšs*, Z. physik. Chem., Abt. B **30**, 115 (1935).
[12] *W. Rosenhain* und *P. A. Tucker*, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **208**, 85 (1908).
[13] *F. L. Brady*, I. Inst. Met. **28**, 369 (1922).

ntstehen, sehr charakteristisch. Aus Abb. 12 ist die starke Abweichung les S. B. des Systems m-Dinitrobenzol : Hexogen ($E = 85°$, 9% Hexogen) on der Konzentration des eutektischen Punktes zu ersehen. Schon bei anz geringer Unterkühlung bildet das eutektische Gemisch Primärristalle von Dinitrobenzol aus, das heißt die Verteilung der beiden Stoffe rreicht nicht mehr den feinstmöglichen Grad. Erst im S. B., das ist ei einer Unterkühlung auf 80° in dem Konzentrationsintervall 20 bis 0% Hexogengehalt, oder bei 75° zwischen 28 bis 38% Hexogen, kann an ein Kristallisat mit feinster Durchdringung der beiden Komponenten rhalten, vorausgesetzt, daß die Mischungen vollständig durchgeschmolzen waren. Wenn aber noch Reste von Hexogen vorhanden sind, so scheidet ich daran *Hexogen primär* aus bis zum Eintritt der Keimbildung des Dinitrobenzols. Je nach dem Grad der erreichten Unterkühlung kommt s dabei zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten *Hofbildung* wie in allen Systemen mit einem S. B. nach Typus H bei analoger primärer Keimbildung.[2] Die Hofbildung bedeutet aber für das Gefüge eine starke *Kornvergröberung* gegenüber dem Verteilungsgrad bei Synkristallisation derselben Mischung. In dem vorliegenden Fall ist es wahrscheinlich, daß dieses Verhalten von *sprengtechnischer Bedeutung* ist.

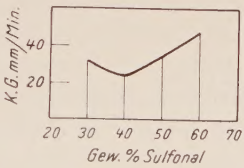


Abb. 14.

Abb. 13 zeigt ein bei organischen Stoffgemischen sehr häufig auftretendes Synkristallisat mit *dendritischer* Struktur der quasi-eutektischen Körner; es handelt sich dabei um eine gleichteilige Mischung von Antipyrin : Sulfonal ($E = 90°$, 42% Sulfonal) bei 75°.

Die *Ausdehnung des S. B.* hängt von der Art der Überschneidung der K. G.-Kurven der Komponenten ab. Je flacher die Kurven zueinander liegen, um so breiter wird der S. B. Die absolute K. G. ist innerhalb des S. B. nicht bei allen Konzentrationen gleich, sondern weist deutlich ein Minimum auf, das offenbar dem Schnittpunkt der K. G.-Kurven der beiden Komponenten entspricht. Die zu beiden Seiten des Schnittpunktes liegenden Konzentrationsintervalle geben in Abhängigkeit von der Divergenz der Kurven noch Synkristallisate, jedoch mit gesteigerter K. G. gegenüber der des wirklichen Schnittpunktes. Die Unterschiede der K. G. sind natürlich um so größer, je breiter der S. B. ist. In dem Fall Pyramidon : Sulfonal der Abb. 7, entsprechend einem Schnitt des S. B. bei 50°, beträgt die K. G. pro Minute bei 30% Sulfonal 3,2 mm, bei 40% 2,4 mm, bei 50% 3,8 mm und bei 60% 4,8 mm (Abb. 14). Weitere Untersuchungen in dieser Richtung an anderen Systemen sind im Gange.

Bei den Bestimmungen der K. G. in binären und ternären Mischungen fanden *Tammann* und *Botschwar*,[4] daß die eutektische Kristallisation nicht in allen Schmelzen dieselbe Geschwindigkeit besitzt, sondern ein deutliches Minimum aufweist, was auf den jeweils höheren Gehalt an einer Komponente und auf die zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit zurückgeführt wird. Die beiden Autoren verlegen jedoch das Minimum in die eutektische Konzentration, was aber nur für jene Fälle gilt, bei denen der S. B. den eutektischen Punkt annähernd gleichartig umgibt.

Über „persalpetrige Säure".

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 8. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Die Geschichte der persalpetrigen Säure hebt mit Untersuchungen von *Baeyer* und *Villiger*[1] an, die bei der Umsetzung von Äthylhydroperoxyd mit salpetriger Säure einen ihnen unerwarteten Verlauf wahrnahmen. Seither hat eine Reihe von Forschern[2] der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure[3] ihre Aufmerksamkeit geschenkt, eine erhebliche Zahl von Zwischenverbindungen[4] wurde diskutiert, bis es schließlich gelungen zu sein schien, unter Deutung der auffälligen Beobachtungen, die den genannten Vorgang begleiten, einen Zwischenstoff der Zusammensetzung $HNO_2 \cdot O$ sicherzustellen;[5] diese Verbindung, isomer zu Salpetersäure, kurzer, aber immerhin meßbarer Existenzdauer, sollte sich bei Einwirkung von H_2O_2 auf HNO_2 zwischenzeitlich bilden:

[1] *A. Baeyer* und *V. Villiger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 755 (1901).

[2] *F. Raschig*, Z. angew. Chem. **17**, 1399 (1904); Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4585 (1907). — *J. Schmidlin* und *P. Massini*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1162, 1170 (1910). — *I. Trifonow*, Z. anorg. allg. Chem. **124**, 123 (1922). — *F. Pollak*, Z. anorg. allg. Chem. **143**, 143 (1925). — *E. A. Schilow*, *A. A. Rybakow* und *M. A. Pal*, Chem. Zbl. **1931 II**, 377. — *A. W. Pawlinowa*, Chem. Zbl. **1931 I**, 1793. — *J. B. Ficklen* und *W. A. Cook*, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 141 (1933).

[3] Nur diese Reaktion ist es, die als angebliche Quelle für Bildung von persalpetriger Säure Gegenstand vorliegender Notiz ist.

[4] HNO_4 [Per- oder Übersalpetersäure; $HNO_3 \cdot O$ (*J. D'Ans*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17**, 850 (1911); *J. D'Ans* und *W. Friederich*, Z. anorg. allg. Chem. **73**, 325 (1912)]; O=N—O—OH (H_2O_2-Ester der salpetrigen Säure, Nitrosopersäure); $N_2O_6 \cdot n\,H_2O$ (Distickstoffhexoxyd, Dipersäure); $O_2N—O—O—NO_2$ [Dinitryl-Peroxyd; *F. Fichter* und *E. Brunner*, Helv. chim. Acta **12**, 305 (1929)]; $N_2O_4 \cdot H_2O_2$.

[5] *K. Gleu* und *R. Hubold*, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 305 (1935). – Siehe auch *K. Gleu* und *E. Roell*, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 233 (1929). — *K. Gleu*, Angew. Chem. **46**, 394 (1933).

$$H_2O_2 + HNO_2 \rightarrow HNO_2 \cdot O + H_2O$$
$$HNO_2 \cdot O \rightarrow HNO_3.$$

Es war, soweit ich sehe, insbesondere die so diskutierte Reaktionsweise, dank derer die „Chemie der persalpetrigen Säure" in der Literatur Aufnahme gefunden hat.

Wenn ich im folgenden gegen diese Formulierung des Reaktionsverlaufes zwischen Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure Einwände ausspreche, so geschieht dies aus mehrfachen Gründen. Vor allem ist es auf Grund unserer nunmehr wohlbelegten Kenntnis oxydativer H_2O_2-Reaktionen in hohem Grade unwahrscheinlich, daß H_2O_2 unter Freisetzung und Anlagerung eines Sauerstoffatoms reagieren bzw. oxydieren sollte; Wasserstoffsuperoxyd oxydiert vielmehr in wäßriger Lösung wohl kaum je anders als auf dem Wege von Elektronaufnahme seitens seiner Bruchstücke, der Hydroxylradikale.[6] Einen ähnlichen Einwand glaube ich hinsichtlich der Reaktionsweise von salpetriger Säure erheben zu können, deren von mir kürzlich dargelegter Mechanismus[7] in oxydierender Richtung einen deutlichen Hinweis zu geben scheint über ihren vermutlichen Mechanismus in reduzierender Richtung.

Wesentlich ist ferner, daß die Untersuchung,[5] die für die bei obiger Reaktion auftretende Zwischenverbindung die Formel $HNO_2 \cdot O$ vermeinte festgestellt zu haben, diese Feststellung, soweit ich sehe, zu Unrecht enthält. Denn während die Formel $HNO_2 \cdot O$ für das Verhältnis *g*-Atome Stickstoff (*g*-Mole Nitrit) zu *g-Atomen* „aktiven" Sauerstoffs die Stöchiometrie 1 : 1 verlangt, führt, soweit ich die experimentellen Ergebnisse zu verfolgen vermag, die genannte Arbeit zu dieser Stöchiometrie für das Verhältnis *g*-Atome Stickstoff zu *g-Äquivalenten* „aktiven" Sauerstoffs, so daß die Zwischenverbindung nicht $HNO_2 \cdot O$ wäre, sondern — in der Ausdrucksweise der Verfasser — $(HNO_2)_2 \cdot O$, oder aber — vorurteilsfreier — eine Verbindung, die auf 2 Atome N 1 Atom reduzierbares O enthält.

Auf diesen solcherart korrigierten Befund würde ich allerdings im Hinblick auf die spärlichen Angaben, die ihn stützen, kein allzu großes Gewicht legen, wenn dieser nicht in Einklang stünde mit einem Reaktionsmechanismus, dem wohl erhebliche Wahrscheinlichkeit zukommen dürfte nicht nur vom Standpunkt des Oxydationsmechanismus, wie dieser dem Wasserstoffsuperoxyd zu eigen ist, sondern auch von dem des Reduktionsmechanismus, wie dieser für salpetrige Säure offenbar in Betracht zu ziehen ist.

[6] *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — *F. Haber* und *J. Weiß*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **147**, 332 (1934).

[7] *E. Abel*, Zur Kinetik der salpetrigen Säure als Oxydans. Ein Beitrag zur Theorie des Bleikammerverfahrens. Mh. Chem. **80**, 379 (1949).

Ist der erstere Mechanismus, wie bereits bemerkt,

$$H_2O_2 + e \rightarrow OH^- + OH,$$

so ist der letztere wohl ein doppelter:

$$NO_2^- \rightarrow NO_2 + e; \quad NO \rightarrow NO^+ + e,$$

wobei NO_2^- und NO vorgeschalteten Gleichgewichten entstammen. Dies führt für den Ablauf der Bruttoreaktion

$$H_2O_2 + HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$$

zu einem Doppelwege [(1) und (2)], deren jeder selbst wieder gespalten sein mag:[8]

(1)

$$\begin{array}{l|l} 2\,(HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-) & HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^- \\ k_1;^9 \quad \underline{H_2O_2 + NO_2^- \rightarrow NO_2 + OH^- + OH} & \\ & 2\,HNO_2 \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O \\ OH + NO_2^- \rightarrow NO_2 + OH^- & OH + NO \rightarrow NO^+ + OH^- \\ & NO^+ + OH^- \rightleftarrows NO \cdot OH \rightleftarrows HNO_2 \\ 2\,(H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O) & H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O \end{array}$$

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

$$H_2O_2 + 2\,HNO_2 \rightarrow \underline{N_2O_4} + 2\,H_2O$$

$$\varkappa;^9 \quad \underline{N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2};^{10} \qquad \varkappa'\,^9$$

$$H_2O_2 + HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O.$$

(2)

$$\begin{array}{l|l} 2\,(2\,HNO_2 \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O) & 2\,HNO_2 \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O \\ k_2;^9 \quad \underline{H_2O_2 + NO \rightarrow NO^+ + OH^- + OH} & \\ & HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^- \\ OH + NO \rightarrow NO^+ + OH^- & OH + NO_2^- \rightarrow NO_2 + OH^- \\ 2\,(NO^+ + OH^- \rightleftarrows NO \cdot OH \rightleftarrows HNO_2) & NO^+ + OH^- \rightleftarrows NO \cdot OH \rightleftarrows HNO_2 \\ & H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O \end{array}$$

[8] Die Reaktionslinien, die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich werden können, sind unterstrichen.

[9] Die k und $\varkappa$ bezeichnen die Geschwindigkeitskoeffizienten, gequert umfassen sie die Gleichgewichtskonstanten, die die Konzentrationen (eckig geklammert) der angeschriebenen Molarten in die der analytischen (rund geklammert) überführen; es ist $[H_2O_2] \doteq (H_2O_2)$; $[HNO_2] \doteq (HNO_2)$; $[H^+] \doteq [NO_3^-] \doteq (HNO_3)$.

[10] An dieser Stelle in Bruttoform angeschrieben; siehe weiter unten.

$$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

$$H_2O_2 + 2\,HNO_2 \rightarrow \underline{N_2O_4} + 2\,H_2O$$

$$\varkappa;^{9} \qquad \underline{N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2};^{10} \qquad \varkappa'\,^{9}$$

$$H_2O_2 + HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O.$$

Jeder der beiden Wege führt schließlich zu dem gleichen Zwischenprodukt, dem *Stickstofftetroxyd*, N_2O_4;[11] erst dessen Hydrolyse (zu HNO_3 und HNO_2) bedingt die Stöchiometrie der Bruttoreaktion. In Übereinstimmung mit oben genanntem Befund gibt Reduktionstitration dieser Verbindung pro 2 Atome Stickstoff 1 Atom reduzierbaren Sauerstoff.[12] Auch scheint es durchaus plausibel, daß die zu N_2O_4 führende Reaktionenfolge schneller verläuft als die von N_2O_4 ausgehende, so daß sich diese Zwischenverbindung unter geeigneten Bedingungen staut und ihr eine nachweisliche, wenn auch kurze Existenz zukommt, da ja die Gegenreaktion alsbald merklich in Erscheinung treten wird; man beachte, daß, wie unsere seinerzeitigen Untersuchungen[13] über den Zerfall von salpetriger Säure gezeigt haben, der Hydrolysegeschwindigkeit von N_2O_4 dessen Bildungsgeschwindigkeit — prop. $[HNO_2]\,[H^+]\,[NO_3^-]$[14] — entgegenwirkt.

Die Frage, ob alle Reaktionen[15] der „persalpetrigen Säure" in der Tat dem Stickstofftetroxyd unter den jeweiligen Versuchsbedingungen

---

[11] Nächst zu dieser Auffassung kamen wohl *E. A. Schilow*, *A. A. Rybakow* und *M. A. Pal*, l. c.

[12] *K. Gleu* und *R. Hubold* (l. c.) fanden Konstanz des stöchiometrischen Verhältnisses trotz parallel gehenden Verbrauches an H_2O_2. — vom Standpunkte der Persalpetrigsäure-Bildung; dies aber hätte die Konstanz beeinträchtigen müssen. Vom Standpunkte der N_2O_4-Bildung hingegen läge Umsetzung gemäß der (Brutto-) Reaktionsfolge vor:

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$
$$HNO_2 + H_2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$$
$$N_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2\,HNO_3,$$

so daß Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd nicht auch Verbrauch an salpetriger Säure zur Folge hat.

[13] *E. Abel*, *H. Schmid* und Mitarbeiter (*S. Babad*, *E. Römer*), Z. physik. Chem., Abt. A **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 429 (1928); **148**, 337 (1930).

[14] Siehe weiter unten.

[15] Die Literatur gibt als einen der wesentlichen Nachweise für das Vorliegen von persalpetriger Säure Bromentbindung aus Bromion an, eine Reaktion, die unter den jeweiligen Versuchsbedingungen den Einzelkomponenten nicht zukommt. Man bedenke, wie mannigfaltig die Konkurrenz zwischen Geschwindigkeiten längs sich verflechtender Reaktionsfäden eine solche

zugeschrieben werden können, dürfte nicht leicht zu entscheiden sein, doch scheinen mir kaum Widersprüche vorzuliegen.[16]

Die *Kinetik der Gesamtreaktion*[17] der Oxydation von salpetriger Säure durch Wasserstoffsuperoxyd zu Salpetersäure würde sich aus dem hier dargelegten Mechanismus wie folgt ergeben. Bemerkt sei, daß die Bildung von N_2O_4 aus Salpeter- und salpetriger Säure wohl nicht in trimolarer, sondern in bimolarer Reaktion vor sich gehen dürfte,[18] durch Umsetzung zwischen NO^+ und NO_3^-, wobei $[NO^+] = \text{prop.}^* \frac{[HNO_2]}{[OH^-]} = \text{prop.} [HNO_2][H^+]$. Somit lauten die Differentialgleichungen:

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} =$$

$$= [H_2O_2]\left\{k_1[NO_2^-] + k_2[NO]\right\} = [H_2O_2][HNO_2]\left\{\bar{k}_1\frac{1}{[H^+]} + \bar{k}_2\frac{[HNO_2]}{[N_2O_4]^{1/2}}\right\}$$

$$\frac{d(HNO_3)}{dt} =$$

$$= \varkappa[N_2O_4] - \varkappa'[NO^+][NO_3^-] = \varkappa[N_2O_4] - \bar{\varkappa}'[HNO_2][H^+][NO_3^-].^{19}$$

Sind a und b die Anfangskonzentrationen (Mol/l) von H_2O_2 und HNO_2, x bzw. y die dem Zeitpunkt t zugeordnete Abnahme von (H_2O_2) bzw. Zunahme von (HNO_3), so ist (siehe Anm. 9)

$$[H_2O_2] = a - x, \qquad [H^+] = [NO_3^-] = y,$$

$$[HNO_2] = b - 2x + y, \qquad [N_2O_4] = x - y.$$

Oxydationsreaktion bald aufzudecken, bald zu verdecken vermag: auch übersehe man nicht, daß sich über dieses gewiß komplizierte Reaktionenspiel noch der gleichfalls recht komplizierte Vorgang des Salpetrigsäurezerfalles superponiert.

[16] Die Angabe von *I. Trifonow* (l. c.), daß großer Überschuß von salpetriger Säure über Wasserstoffsuperoxyd „auf gebildete Persäure sofort reduzierend wirkt", ist allerdings auffällig, da Vorlage von HNO_2 die Hydrolyse von N_2O_4 verzögert, doch beachte man das ad Anm. 15 Gesagte. — Der Befund *F. Pollaks* (l. c.), daß Bromausscheidung aus nachträglich zugesetztem Bromid von der Reihenfolge abhängt, in der die beiden Komponenten H_2O_2 und HNO_2 gemischt werden, zeigt deutlich, wie sehr Konzentration und Lebensdauer des Zwischenstoffes — und so auch zwischenzeitlich gebildeten Tetroxyds — durch die Konzentrationsverhältnisse bedingt sind, unter denen sich dessen Bildung vollzieht.

[17] Der von *E. A. Schilow, A. A. Rybakow* und *M. A. Pal* (l. c.) formulierten kinetischen Beziehung kommt wohl nur empirischer Charakter zu.

[18] Unsere seinerzeitige Diskussion zur „Kinetik der salpetrigen Säure" (l. c.) ist in dieser Hinsicht zu ergänzen.

[19] Die Angaben von *K. Gleu* und *R. Hubold* (l. c.) scheinen für den Geschwindigkeitskoeffizienten $\varkappa$ die Größenordnung 10° bis 10^{-1} zu ergeben (Zimmertemperatur); $\bar{\varkappa}' = 1{,}6$ bis $0{,}8$ (siehe Anm. 13), je nach der ionalen Konzentration [(Mol/l)$^{-2}$; Min^{-1}; 25° C].

Aus der Gleichsetzung $\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt}$ folgt die Kinetik für den Fall, daß mit hinreichender Annäherung für $[N_2O_4]$ ein quasi-stationäres Niveau vorausgesetzt werden kann.

Zusammenfassung.

Mechanismus und Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und salpetriger Säure werden diskutiert. Die Zwischenverbindung, die bei dieser Reaktion in Erscheinung tritt, wäre nach dem angegebenen Mechanismus Stickstofftetroxyd. Argumente, die gegen die Identifizierung dieser Zwischenverbindung mit „persalpetriger Säure" sprechen, werden erörtert.

Zur Kinetik von Permanganat.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 20. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Es mag vorerst sonderbar erscheinen, von der Kinetik eines Einzelstoffes zu sprechen, ohne Rücksicht auf dessen Reaktionspartner, da doch Mechanismus und Kinetik nicht Stoff-, sondern Reaktionseigenschaften sind. Indessen, die wohlfundierte Anschauung, daß bei Oxydations- und Reduktionsreaktionen die Primärprozesse Elektronenübergänge sind, rechtfertigt, scheint mir, für Oxydations- und Reduktionsstoffe eine solche — generalisierende — Behandlungsweise. So habe ich vor kurzem die Kinetik der salpetrigen Säure als Oxydans[1] und Reduktans[2] darzulegen versucht, habe in ähnlicher Weise den Halogen- und Überhalogensauerstoffsäuren einen ihnen gemeinsamen Mechanismus zugeschrieben,[3] der eine Reihe bisher wenig durchsichtiger kinetischer Resultate zu klären scheint, und so soll im folgenden die Kinetik des Permanganats in ihren Hauptzügen entwickelt werden, wie ich diese auf Grund eines Überblickes über die vorliegende Literatur wahrzunehmen glaube.

Es scheint mir, daß auch im Gebiete der Permanganatreaktionen erhebliche Wahrscheinlichkeit einem Mechanismus zukommt, der in seiner allgemeinen Fassung dahin ausgesprochen werden kann, daß bei Oxydationen durch Anionen von Sauerstoffsäuren diese Anionen — mittelbar oder unmittelbar — im Wege von Kationen oxydieren, mit denen sie neben Sauerstoffion bzw. Hydroxylion im Dissoziationsgleichgewichte stehen.

In allgemeiner Formulierung hätten wir daher bei Oxydation durch

---

[1] Über die salpetrige Säure als Oxydans. Ein Beitrag zur Theorie der Schwefelsäurebildung im Bleikammerverfahren. Mh. Chem. **80**, 379 (1949).

[2] Über „persalpetrige Säure". Mh. Chem. **80**, 449 (1949).

[3] Über die Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Jod. Mh. Chem. **80**, 122 (1949).

eine Sauerstoffsäure (Anion XO_m^{n-}) einen Oxydationsmechanismus zu erwarten, der sich wie folgt darstellen läßt:

Vorgelagertes Gleichgewicht:

$$XO_m^{n-} \rightleftarrows XO_{m-p}^{(2p-n)+} + p\,O^{2-};\ 2p > n$$

$$[XO_{m-p}^{(2p-n)+}] = \text{prop.}^* \frac{[XO_m^{n-}]}{[O^{2-}]^p} = \text{prop. } [XO_m^{n-}]\,[H^+]^{2p}.$$

Oxydans ist nicht das XO_m^{n-}-Anion, sondern das $XO_{m-p}^{(2p-n)+}$-Kation;[4] dieses ist es, das im Wege von electron transfer unter stufenweiser Reduktion zu einem durch den jeweiligen Mechanismus bedingten Endprodukt reduziert wird:

$$XO_{m-p}^{(2p-n)+} + e \rightarrow XO_{m-p}^{(2p-n-1)+}$$

$$- - - - - - - - - - - - - - - -$$

$$XO_{m-p}^{+} + e \rightarrow XO_{m-p}$$

$$XO_{m-p} + e \rightarrow XO_{m-p}^{-}$$

$$- - - - - - - - - - -$$

Diesem Reduktionswege folgt das *Permanganation* erst mittelbar. Es sind, meiner Ansicht nach, drei[5] an Hand des Oxydationsmechanismus wohl unterscheidbare Schritte, über welche MnO_4^- reduziert wird.

Der erste Schritt führt von Permanganation zu Manganation:

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{2-},$$

der zweite Schritt, bei vorgeschaltetem Gleichgewicht

$$MnO_4^{2-} \rightleftarrows MnO_2^{2+} + 2\,O^{2-};^6$$

$$[MnO_2^{2+}] = \text{prop. } [MnO_4^{2-}]\,[H^+]^4,$$

[4] Ich möchte kaum zweifeln, daß z. B. Oxydation (etwa von Cu) durch (konz.) H_2SO_4 die bekannte Darstellungsart von Schwefeldioxyd — einen Mechanismus gleicher Art aufweist:

$$SO_4^{2-} \rightleftarrows SO_2^{2+} + 2\,O^{2-},$$

$$SO_2^{2+} + Cu \rightarrow SO_2^{+} + Cu^{+} \rightarrow SO_2 + Cu^{2+}.$$

[5] Eine in den Endprodukten nicht unähnliche Dreiteilung wurde wohl erstmalig von *B. C. Brodie* [Proc. Roy. Soc. (London) **11**, 442 (1861)] in Erwägung gezogen.

[6] Anmerkung gelegentlich der Korrektur: Freundlicher Weise machte mich Kollege Dr. *E. Broda*-Wien nachträglich auf die Arbeit von *W. F. Libby* [J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940)] aufmerksam, der auf dem Wege der Einfangung langsamer Neutronen durch MnO_4^- den Bestand von Mangan-Sauerstoff-Kationen nachzuweisen vermochte. Siehe auch *E. Broda*, The yields by fast and slow neutrons in one Szilard-Chalmers reaction, Vortrag, Chemical Society, Oxford, März 1949.

von MnO_2^{+2}-Ion zu Mn^{4+}-Ion:

$$MnO_2^{2+} + e \rightarrow MnO_2^{+}$$

$$MnO_2^{+} + e \rightarrow (MnO_2 \rightleftarrows) Mn^{4+} + 2\,O^{2-},$$

der dritte Schritt von Mn^{4+}-Ion über Mn^{3+} zu Mn^{2+}-Ion:

$$Mn^{4+} + e \rightarrow Mn^{3+}$$

$$Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{+2}.$$

Dieser Reaktionsweg wird nur dann störungsfrei verlaufen, wenn Störungen innerhalb des zweiten Reaktionsschrittes durch ausfallendes und sich so dem weiteren Angriff praktisch entziehendes Mangandioxyd automatisch dadurch ausgeschaltet sind, daß der dritte Reaktionsschritt die Konzentration der Mn^{4+}-Ionen schnell genug auf ein unter den jeweiligen Bedingungen hinreichend niedriges Niveau herabdrückt. Vom Verhältnis der Geschwindigkeiten auf den beiden Stufen des letzteren Reaktionsschrittes hängt weiterhin die Möglichkeit einer ähnlichen Störung durch hydrolysierende Mn^{3+}-Ionen ab.[7]

Ist der angegebene Mechanismus in der Tat allgemeiner, das heißt unspezifischer Natur, so ist der Bestand von Induktionsperioden, wie sie so vielfach bei Permanganatreaktionen wahrgenommen werden, eine prinzipiell notwendige Begleiterscheinung der letzteren; denn da Mn^{2+}, das schließliche Reduktionsprodukt von MnO_4^- in Reaktion mit dessen Partner, auf einem Reaktionswege, der dem gleichen Mechanismus unterworfen ist:[8]

$$MnO_4^- + Mn^{2+};\ Mn^{3+};\ Mn^{4+};\ MnO_2^{+} \rightarrow MnO_2^{2+}\,(MnO_4^{2-}) + Mn^{3+};\ Mn^{4+};\ MnO_2^{+};\ MnO_2^{2+}\,(MnO_4^{2-})$$

$$MnO_2^{2+}\,(MnO_4^{2-}) + Mn^{2+};\ Mn^{3+};\ Mn^{4+} \rightarrow MnO_2^{+} + Mn^{3+};\ Mn^{4+};\ MnO_2^{+}$$

$$MnO_2^{+} + Mn^{2+};\ Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}\,(MnO_2) + Mn^{3+};\ Mn^{4+}\,(MnO_2)$$

$$Mn^{4+}\,(MnO_2) + Mn^{2+} \rightarrow 2\,Mn^{3+}$$

zu gleichen Zwischenprodukten *oxydiert* wird, zu denen MnO_4^- — unabhängig von der Natur des Partners — *reduziert* wird, so muß Mn^{2+}-Ion automatisch zum positiven Autokatalysator werden. Solche Autokatalyse

[7] Die Möglichkeit dieser Störungen ist es vielfach, die die genaue Einhaltung der Vorschriften erfordert, die in der quantitativen analytischen Chemie für Titration mit Permanganat ausgearbeitet wurden.

[8] In allgemeiner, schematischer Darstellung.

wird sich um so schärfer als Induktionsperiode äußern, je langsamer die betreffende Permanganatreaktion gegenüber der MnO_4^-—Mn^{2+}-Reaktion verläuft.

Daß dem vorstehenden Mechanismus eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommt, dürfte kaum zu bestreiten sein. Insbesondere wird der Weg, der von Permanganat über Manganat zu vierwertigem Manganion führt, dessen Hydrolyseprodukt im Manganat gemäß den angegebenen Umsetzungen gleichsam vorgebildet vorliegt, im Hinblick auf die bekannte Chemie des letzteren[9] wohl als naheliegend bezeichnet werden können.

Im folgenden soll das angegebene Schema an Hand einiger Permanganatreaktionen exemplifiziert werden.[10, 11]

$$\text{I.}\quad MnO_2 + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + O_2.$$

Im Hinblick auf den bekannten Mechanismus der reduktiven Wirksamkeit[12] von H_2O_2:

$$HO_2^- \rightarrow HO_2 + e,$$

der als unabhängig angesehen werden muß von der Beschaffenheit seines — oxydierenden — Partners, können, scheint mir, in Reaktion mit Permanganat als primäre, mit HO_2^- reagierende Partner keine anderen Molarten in Betracht gezogen werden als solche, die innerhalb des gesamten Umfanges der Wertigkeitsänderungen von Mangan, also innerhalb des Reduktionsbereiches von Mn^{7+} zu Mn^{2+}, schritt- und stufenweise Elektronen aufzunehmen befähigt sind. Diese Schlußweise scheint mir den hier in Rede stehenden Mechanismus erheblich zu stützen, denn ich wüßte kaum einen anderen Weg anzuführen, der der genannten Bedingung entspräche.

[9] Die älteste Angabe über den Zerfall von Manganat in Permanganat und Mangandioxyd rührt wohl von *E. Mitscherlich* her [Liebigs Ann. Chem. **2**, 5 (1832); Pogg. Ann. **25**, 287 (1832)]. — Siehe Beispiel V.

[10] An dieser Stelle lediglich in schematischer Kennzeichnung, die sekundäre Vorgänge, wie z. B. Komplexbildung, außer acht läßt.

[11] Im Gegensatz zum *Mechanismus* der in Rede stehenden Reaktionen, der sich gewissermaßen „einseitig" darstellen läßt, ist die *Kinetik* naturgemäß auch eine Funktion des Partners. Daß diese Kinetik bei der Vielstufigkeit des Reaktionsweges vielfach eine außerordentlich komplizierte sein kann, ist von vornherein klar. Das hinsichtlich seiner Prüfbarkeit nicht allzu reichliche Material hat in letzter Zeit durch die wichtigen und eingehenden Arbeiten von *F. C. Tomkins* [Trans. Faraday Soc. **35**, 1156 (1939) (mit *E. A. Alexander*); J. South African chem. Inst. **23**, (2), 1 (1940) (mit *L. M. Hill*); Trans. Faraday Soc. **37**, 201 (1941) (mit *D. R. Mann*); Trans. Roy. Soc. South Africa **29**, 309 (1942) (mit *L. M. Hill*); ebenda **30**, 291 (1944) (mit *L. M. Hill*); Trans. Faraday Soc. **39**, 280 (1943); siehe auch Anm. 15] eine erwünschte Bereicherung erfahren.

[12] Nur diese sei an dieser Stelle in Betracht gezogen.

Wir haben somit im vorliegenden Fall folgenden Reaktionsgang:[13]

$$MnO_4^- + HO_2^- \rightarrow MnO_4^{2-} + HO_2 \rightarrow MnO_2^{2+} + 2\,O^{2-} + HO_2$$
$$MnO_4^- + HO_2 \rightarrow MnO_4^{2-} + H^+ + O_2 \rightarrow MnO_2^{2+} + 2O^{2-} + H^+ + O_2$$

(1) $2\,MnO_4^- + HO_2^- \rightarrow 2\,MnO_2^{2+} + 4\,O^{2-} + H^+ + O_2$

$$MnO_2^{2+} + HO_2^- \rightarrow MnO_2^+ + HO_2$$
$$MnO_2^+ + HO_2 \rightarrow (H^+ + O_2 + MnO_2 \rightarrow)\ H^+ + O_2 + Mn^{4+} + 2\,O^{2-}$$

(2) $MnO_2^{2-} + HO_2^- \rightarrow Mn^{4+} + 2\,O^{2-} + H^+ + O_2$

$$Mn^{4+} + HO_2^- \rightarrow Mn^{3+} + HO_2$$
$$Mn^{3+} + HO_2 \rightarrow Mn^{2+} + H^+ + O_2$$

(3) $Mn^{4+} + HO_2^- \rightarrow Mn^{2+} + H^+ + O_2$

(1) + 2 (2) + 2 (3) führt zu der wohlbekannten Bruttoreaktion[14]

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,O_2,$$

die freilich nur unter extremen Konzentrationsbedingungen zu erwarten ist, wie sie naturgemäß Titrationen — hier der Titration von H_2O_2 durch $KMnO_4$ — zu eigen sind. Der sehr viel kompliziertere Reaktionsverlauf, der in *Mischungen* beider Komponenten beobachtet wurde,[15] scheint mit dem hier angegebenen Mechanismus gleichfalls sehr wohl verträglich zu sein; denn da H_2O_2 nicht nur reduzierend, sondern auch oxydierend zu wirken vermag, so würde, z. B. etwa innerhalb des ersten Schrittes, der Vorgang

$$MnO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow MnO_4^- + OH^- + OH$$
$$OH + MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + OH^-$$
$$2\,MnO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow 2\,MnO_4^- + 2\,OH^-$$

in Verfolg dieser kombinierten Wirkung von Reduktion und Oxydation

[13] Die zu H_2O-Bildung führenden Reaktionen sind der Kürze halber nicht angeschrieben, so daß in den Reaktionsgleichungen H^+- und O^{2-}-Ionen nebeneinander aufscheinen.

[14] Unter Einführung des H^+—HO_2^-- und des H^+—O^{-2}-Gleichgewichtes.

[15] Verfolgt an Hand der Entfärbungsgeschwindigkeit: *Wl. Limanowski*, Roczniki Chem. **12**, 519, 638 (1932). — *E. H. Riesenfeld*, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 257 (1934). — *K. C. Bailey* und *G. T. Taylor*, J. chem. Soc. London **1937**, 994. — Siehe auch *E. H. Riesenfeld* und *T. L. Chang*, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 239 (1937).

zu — die Entfärbung verzögernde — H_2O_2-Katalyse[16] führen; eine solche folgt im Sinne des obigen Mechanismus außerordentlich verwickelten Beziehungen, die manche der beobachteten Seltsamkeiten[15] im Verlaufe der Entfärbungsgeschwindigkeit erklären dürften.

II. $MnO_4^- + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$.

Mechanismus:

(1) $MnO_4^- + Fe^{2+} \rightarrow MnO_4^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow MnO_2^{2+} + 2\,O^{2-} + Fe^{3+}$

$MnO_2^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow MnO_2^{+} + Fe^{3+}$

$MnO_2^{+} + Fe^{2+} \rightarrow (Fe^{3+} + MnO_2 \rightarrow) Fe^{3+} + Mn^{4+} + 2\,O^{2-}$

(2) $MnO_2^{2+} + 2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + Mn^{4+} + 2\,O^{2-}$

$Mn^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + Fe^{3+}$

$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$

(3) $Mn^{4+} + 2\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 2\,Fe^{3+}$

(1) + (2) + (3) gibt die bekannte Reaktionsgleichung.

Die wohlbekannte Autokatalyse dieser Reaktion durch die gebildeten Mn^{2+}-Ionen gibt ein Beispiel zu der oben besprochenen allgemeinen Wirkungsweise der letzteren. Die exakte Titrationsmöglichkeit von Ferrosalz durch Permanganat ist dem Umstande zu danken, daß bei Titration von Fe^{2+} durch MnO_4^- (nicht aber von MnO_4^- durch Fe^{+2}) die Reaktion frei von den S. 457 angeführten Störungen verläuft.

[16] Siehe *F. Fouinat*, C. R. hebd. Séances Sci. Acad. **226**, 1619 (1948). Auf den gleichen Kombinationseffekt ist sicherlich auch die katalytische Zersetzung von H_2O_2 an MnO_2 zurückzuführen [*D. B. Broughton* und *R. L. Wentworth*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 741 (1947); *D. B. Broughton*, *R. L. Wentworth* und *M. E. Laing*, ebenda **69**, 744 (1947)].

[17] Ox ist an Stelle von $(COO)_2$ geschrieben.

[18] Von Komplexbildungsvorgängen, wie sie insbesondere in diesem System vielfach erörtert wurden [siehe z. B. *J. Bradley* und *G. van Praagh*, J. chem. Soc. London **1938**, 1624; *J. M. Gonzalez Baredo* und *S. Senent*, Naturwiss. **31**, 550 (1943); *H. Taube*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1216 (1948)], sei, wie bereits erwähnt, in dieser schematischen Darstellung abgesehen. Siehe auch *Milton J. Polissar*, J. physic. Chem. **39**, 1057 (1935); J. chem. Educat. **13**, 40 (1936). — *O. M. Lidwell* und *R. P. Bell*, J. chem. Soc. London **1935**, 1303. — *R. W. Fessenden* und *Bryan C. Redmon*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2246 (1935). — *J. A. Muller* und *Eglantine Peytral*, Bull. Soc. chim. France [5], **2**, 1457 (1935). — *F. R. Duke*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2885 (1947).

III. $MnO_4^- + Ox^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$.[17, 18]

Der Mechanismus sei nur schematisch wiedergegeben:

(1) $MnO_4^- + Ox^{2-} \rightarrow MnO_2^{2+} + Ox^-$ [19]
$Ox^- + MnO_4^- \rightarrow MnO_2^{2+} + CO_2$

(2) $MnO_2^{2+} + Ox^{2-} \rightarrow MnO_2^+ + Ox^-$
$Ox^- + MnO_2^+ \rightarrow Mn^{4+} + CO_2$

(3) $Mn^{4+} + Ox^{2-} \rightarrow Mn^{3+} + Ox^-$
$Ox^- + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$

(1) + 2 (2) + 2 (3) führt zu der bekannten Umsetzungsgleichung.

IV. $MnO_4^- + Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$.[20]

Der Mechanismus dieser Oxydation wurde schon oben, bei Darstellung der allgemeinen Gesichtspunkte, angegeben; die Reaktion ist identisch mit dem die MnO_4^--Reaktionen autokatalysierenden Vorgang, mit dem Unterschiede, daß hier kein zweiter MnO_4^--Partner zugegen ist, der, Mn^{+4}-Ionen verbrauchend, diese zu hydrolysieren verhindert, bzw. — wohl richtiger ausgedrückt — der Ausfällung von MnO_2 entgegenwirkt. Unter geeigneten Bedingungen geht diese Ausfällung quantitativ vor sich, zumal wenn Hydrolyse der sich zwischenzeitlich bildenden Mn^{3+}-Ionen unterbleibt.[21]

V. Selbstzerfall von MnO_4^{2-}.[9]

$$MnO_4^{2-} \rightleftarrows MnO_2^{2+} + 2\,O^{2-}$$
$$MnO_2^{2+} + MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2^+ + MnO_4^-$$
$$MnO_2^+ + MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2 + MnO_4^-$$
$$3\,MnO_4^{2-} \rightarrow 2\,MnO_4^- + MnO_2 + 2\,O^{2-}$$

---

[19] Für die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen MnO_4^- und dem 4-, 3- und 2wertigen Manganion, wie ein solches *H. F. Launer* und *Don M. Yost*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2571 (1934), annehmen, liegt wohl keinerlei Anlaß vor; siehe auch *H. F. Launer*, ebenda **54**, 2597 (1932).

[20] *F. C. Tomkins* [Trans. Faraday Soc. **38**, 128, 131 (1942)] hat für diese Reaktion einen Mechanismus entwickelt, dessen erste Stufe gleichfalls zu Manganat führt, wobei dieses mit seinen Partnern im Gleichgewicht stehen soll; dies ist meines Erachtens nicht der Fall. Die weiteren Stufen sind von den hier angegebenen durchaus verschieden.

[21] Dies wird bekanntlich vorzugsweise durch Zusatz von Zn^{2+}-Ionen bewirkt, wodurch offenbar auf dem Wege zwischenzeitlicher ZnO-Bildung ein der Mn^{3+}-Hydrolyse ungünstiges Substrat geschaffen wird.

Zusammenfassung.

Zur Kinetik von Permanganat wird ein allgemeiner Mechanismus entwickelt, der lediglich auf dem Wege primärer Elektronübergänge von MnO_4^- zu Mn^{2+} zu führen vermag. Dieser Mechanismus scheint eine Reihe von Beobachtungen an Permanganatreaktionen ungezwungen zu klären. Er wird an einigen Beispielen [Reaktion von Permanganat mit H_2O_2, Fe^{2+}, $(COO)_2^{2-}$, Mn^{2+}, Selbstzerfall von Manganat] exemplifiziert.

Zur Kenntnis der Einwirkung von Chinonen und Peroxyden auf Styrol.

Von

J. W. Breitenbach und **W. Schulz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 7. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Die Deutung der Chinoneinwirkung auf polymerisierendes Styrol als reiner Kettenabbruch führt zu Widersprüchen mit der Erfahrung.[1] Wir haben weitere Versuche zur Klärung des Sachverhaltes in der p-Benzochinonreihe ausgeführt. —

Verzögerung als Wirkung der funktionellen Gruppe. Chinone, Tetranitromethan. — Es besteht ein quantitativer Zusammenhang zwischen der verzögernden Wirkung der p-Benzochinonderivate und ihrem Normalpotential.[2] Je höher das Normalpotential, um so stärker die verzögernde Wirkung, das heißt um so geringer ist die Polymerisationsgeschwindigkeit und um so kleiner die mittlere Kettenlänge der Polymerisate.*

[1] *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Mh. Chem. **78**, 1 (1947).

[2] *J. W. Breitenbach* und *H. L. Breitenbach*, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 361 (1942).

* Nachtrag (4. April 1949).

Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von der Veröffentlichung „Verhinderung und Verzögerung der Vinylpolymerisation" von *F. A. Bovey* und *I. M. Kolthoff* in Chem. Reviews **42**, 491 (1948), in der die Autoren scharfe Kritik an einigen Arbeiten üben, die ich mit mehreren Mitarbeitern in den Jahren 1938 bis 1943 veröffentlicht habe. Da auch in der vorliegenden Arbeit die damals begonnene Richtung fortgesetzt wird, möchte ich hier zu den drei Hauptpunkten dieser, wie mir scheinen will, auf grundsätzlichem Mißverständnis beruhenden Kritik Stellung nehmen.

1. Von *Breitenbach* und *Horeischy* [Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1386 (1941)] wurde festgestellt, daß während der durch Benzochinon verursachten, sogenannten „Induktionsperiode" der Styrolpolymerisation doch auch *Polymerisation* stattfindet, wenn sie auch zur Bildung sehr kurzkettiger Produkte, die zum Teil überdies noch den Verzögerer chemisch gebunden enthalten, führt. *Bovey* und *Kolthoff* schreiben, es sei aus unseren Ergebnissen

Schon dieser Zusammenhang beweist unseres Erachtens, daß es sich tatsächlich bei der Polymerisationsverzögerung um eine Reaktion der wachsenden Polymerisationsketten mit der *funktionellen Chinongruppe* und nicht mit dem Kohlenstoffring, wie es von *Price*[3] angenommen wird, handelt. Das Gleiche gilt auch für die Polymerisationsverzögerung durch Nitroverbindungen. Hier sollte nach *Price*[4] ebenfalls der aromatische

augenscheinlich, daß diese Feststellung nicht gerechtfertigt ist. Nun, unsere Rechtfertigung besteht darin, daß wir diese Polymerisate isoliert, viskosimetriert, fraktioniert und schließlich noch das Molgewicht des methanolunlöslichen Anteiles bestimmt haben. Diese Molgewichte (380, 570 und 630) sind eine klare Widerlegung der Annahme von *Bovey* und *Kolthoff*, daß bei Gegenwart von Benzochinon ausschließlich ein Additionsprodukt von zwei Molekeln Styrol an eine Molekel Chinon gebildet wird.

2. Von *Breitenbach* und *Breitenbach* [Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 361 (1942)] wurde gefunden, daß die verzögernde Wirkung der p-Benzochinonderivate quantitativ durch ihr Normalpotential bestimmt ist. *Bovey* und *Kolthoff* schreiben, daß wir hier dadurch Verwirrung angerichtet haben, daß wir sowohl die Reaktion mit Benzochinon, einem typischen Inhibitor, als auch die mit den weniger wirksamen methylierten Chinonen als Polymerisation bezeichnet haben. Wie ich schon unter 1 ausgeführt habe, handelt es sich bei der Polymerisation bei Gegenwart von Benzochinon nicht um eine Annahme, sondern um eine experimentelle Tatsache. Ich halte es für ein wichtiges Ergebnis unserer Arbeit, gezeigt zu haben, daß es sich bei der Wirkung des Benzochinons und seiner Methylsubstitutionsprodukte um die quantitative Abstufung ein und derselben Funktion und nicht um eine grundsätzlich verschiedene Reaktionsweise handelt.

Es ist natürlich nichts dagegen einzuwenden, wenn jemand die stark wirksamen Verzögerer als Inhibitoren bezeichnen will. Man muß sich nur darüber klar sein, daß eine scharfe Unterscheidung schon allein deswegen nicht möglich ist, weil die verzögernde Wirkung nicht nur von der Art, sondern auch von der Konzentration des Verzögerers abhängt.

3. Von *Breitenbach* und *Schneider* [Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1088 (1943)] wurde gefunden, daß, bei Anregung der Polymerisation mit Benzoylperoxyd, aus Styrol und Chloranil *Mischpolymerisate* gebildet werden, die durch Fällung mit Methanol isoliert werden können. In der vorliegenden Mitteilung wird ja weiteres Material zu diesem Punkt beigebracht und es sei noch hinzugefügt, daß analoge Mischpolymerisate mit Chloranil, Bromanil und Trichlormethylchinon, auch von Inden, nicht aber von Vinylacetat und Vinylchlorid gebildet werden. *Bovey* und *Kolthoff*, die offensichtlich, allerdings aus mir unverständlichen Gründen, unsere Ergebnisse mit und ohne Peroxydanregung durcheinanderbringen, schreiben, daß unser Schluß (nämlich auf die Mischpolymerisation) mit beträchtlichem Vorbehalt aufgenommen werden muß. Nun, wir haben ja sowohl die Versuchsbedingungen, unter denen wir die Mischpolymerisate erhalten haben, als auch ihre wichtigsten Eigenschaften beschrieben. Es ist mir also auch hier nicht ersichtlich, welche sachlichen Gründe *Bovey* und *Kolthoff* für ihren „beträchtlichen Vorbehalt" haben, besonders deshalb nicht, weil sie später in einer Fußnote die uns zuerst bestrittene Mischpolymerisation als ein ganz neues, eigenes Ergebnis anführen. *J. W. Breitenbach.*

[3] *C. C. Price*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 2380 (1943).

[4] *C. C. Price* und *D. A. Durham*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 757 (1943).

Ring der Sitz der Wirksamkeit sein, und aliphatische Nitroverbindungen sollten nicht verzögern. Nitromethan hat zwar in Übereinstimmung mit *Price* keine meßbare Verzögererwirkung, hingegen verzögert aber Tetranitromethan stärker als die von uns untersuchten aromatischen Nitroverbindungen Nitrobenzol und m-Dinitrobenzol. $1 \cdot 10^{-3}$ Mole Tetranitromethan auf 1 Mol Styrol setzen bei 90° die Polymerisationsgeschwindigkeit auf 20% des unverzögerten Wertes herab.

Thymochinon. — Als p-Benzochinonderivat mittleren Normalpotentials (+ 0,60 V) haben wir Thymochinon gewählt, das die Polymerisationsgeschwindigkeit stark herabsetzt, bei dessen Gegenwart aber doch Polystyrole einer solchen Kettenlänge entstehen, daß sie durch Fällung mit Äthanol leicht quantitativ isoliert werden können, im Gegensatz etwa zum Benzochinon (Normalpotential + 0,71 V) und auch seiner Chlorsubstitutionsprodukte, wo eine Abtrennung der Polymerisate durch Fällung nicht mehr möglich ist. Die Verwendung eines Chinons nicht zu starker Wirksamkeit bietet auch den Vorteil, daß hier die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Chinons ein unmittelbares Maß für seine Abbruchswirkung ist.

Die Ergebnisse der Versuche mit Thymochinon sind in der Tabelle 1 (S. 466) wiedergegeben.

Die spektralphotometrische Verfolgung des Chinonumsatzes[5] zeigte, daß auch hier bei genügend hoher Chinonanfangskonzentration Chinhydronbildung eintritt, also das Thymochinon zum Teil in Thymohydrochinon umgewandelt wird. Die Gegenwart von $1 \cdot 10^{-3}$ Molen *Thymohydrochinon* auf 1 Mol Styrol setzt bei 90° die Polymerisationsgeschwindigkeit um 33%, die Grundviskosität um 32% herab. Man kann ebenso wie beim Benzochinon die Wirkung des Hydrochinons neben der des Chinons vernachlässigen.

Das wesentliche Bild einer Chinonverzögerung, das sich aus diesen Versuchen ergibt, ist folgendes:

Die Halbwertszeit des Chinonumsatzes nimmt mit steigender Chinonkonzentration zu, aber schwächer als proportional der Konzentration. Der Styrolumsatz zur Halbwertszeit ist bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur praktisch von der Chinonkonzentration unabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Polymerisationsverzögerung ist bei tieferen Temperaturen stärker ausgeprägt als bei höheren.

Die pro Mol umgesetztes Thymochinon polymerisierte Menge Styrol (spezifischer Styrolumsatz) ist daher bei einer bestimmten Temperatur der Chinonkonzentration umgekehrt proportional und nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur zu. In welcher quantitativen Be-

[5] Es wurde das Spektralphotometer nach *Kortüm* verwendet. Für alle experimentellen Einzelheiten vgl. *W. Schulz*, Dissertation Wien, 1949.

Tabelle 1.

a) Thermische Polymerisation des Styrols ohne Chinon.

	Polymerisationstemperatur		
	90°	110°	130°
Anfangsgeschwindigkeit in Prozent pro Stunde	1,0	4,8	17
Grundviskosität $[\eta]$ des Polymerisats*	0,20	0,135	0,10

b) Polymerisation bei Gegenwart von Thymochinon.

	Polymerisationstemperatur								
	90°			110°			130°		
Thymochinon-Mole/Mol Styrol ..	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Halbwertszeit des Chinonumsatzes in Stunden	12,2	15,8	28,4	2,88	3,75	5,75	0,82	1,08	1,53
Polymerisationsumsatz zur Halbwertszeit in Prozent	1,72	1,68	1,77	2,22	2,27	2,33	3,30	3,27	3,25
Polymerisationsumsatz in Mol Styrol/Mol umgesetztes Chinon zur Halbwertszeit	68	33,5	17,7	84	45	23,3	133	65	32,5
Grundviskosität $[\eta]$ der Polymerisate zur Halbwertszeit* ...	0,015	0,011	0,007	0,0155	0,0125	0,0075	0,018	0,013	0,0085

* Alle in dieser Arbeit mitgeteilten $[\eta]$-Werte sind in Toluol gemessen. Die Konzentrationseinheit ist g/liter.

ziehung die diesbezüglichen Zahlen der Tabelle 1 zur mittleren Kettenlänge der Polymerisate stehen, können wir zunächst noch nicht sagen, da wir an den Polymerisaten vorläufig nur Viskositätsmessungen ausgeführt haben; jedenfalls zeigte die Grundviskosität der Polymerisate qualitativ die gleiche Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit wie der spezifische Styrolumsatz.

Kettenübertragung. — Die Grundviskosität der Polymerisate wird durch den Verzögerer stärker herabgesetzt als die Polymerisationsgeschwindigkeit. Da nach neueren osmotischen Messungen[6] die mittlere Kettenlänge der Polystyrole einer höheren als der ersten Potenz der Grundviskosität proportional geht, bedeutet das eine noch viel stärkere Herabsetzung der mittleren Kettenlänge der Polymerisate.

Die nächstliegende Erklärung dieses Umstandes ist die Annahme einer zusätzlichen *Kettenübertragung* durch das Chinon. Das bedeutet, daß das Chinon nicht nur die Fähigkeit hat, die wachsenden Ketten ihrer Wachstumsfähigkeit zu berauben (und damit die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten herabzusetzen), sondern auch die, das Wachstum einer Kette abzubrechen und dafür eine neue zu starten (wodurch die stationäre Konzentration ungeändert bleibt). Wie von *Mayo* und *Gregg*[7] unlängst gezeigt wurde, ist ein solcher Mechanismus auf Grund der Radikalkettentheorie der Polymerisation durchaus vorstellbar. Diese Übertragungsreaktion kann möglicherweise auch zur Gänze die große Chinonumsatzgeschwindigkeit erklären, die auch hier, ähnlich der des schon früher untersuchten Trimethylchinons, um mindestens eine Größenordnung die Geschwindigkeit der Startreaktion der thermischen Polymerisation übertrifft, der sie bei einer reinen Abbruchswirkung ja höchstens gleich sein dürfte.

p-Tolylsulfonchinon.[8] — Daß der Chinonumsatz nicht durch eine reine Abbruchswirkung bedingt sein kann, beweisen Versuche mit p-Tolylsulfonchinon, das von den uns zugänglichen p-Benzochinonderivaten das höchste Normalpotential (+ 0,81 V) hat. Die Halbwertszeit des Chinonumsatzes ist hier bei 90° und $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Molen/Mol Styrol Ausgangskonzentration 2,76 Stunden, bei $1 \cdot 10^{-3}$ Ausgangskonzentration 3,18 Stunden. Das p-Tolylsulfonchinon wird also noch vier- bis fünfmal so rasch als das Thymochinon umgesetzt.

Die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten. — Die Polymerisationsverzögerung durch Chinone ist eine Folge der Herabsetzung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten bei der Polymerisation. Bei einem Chinon nicht zu starker Wirksamkeit, bei dem die

[6] Vgl. *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 444 (1948).

[7] *F. R. Mayo* und *R. A. Gregg*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1284 (1948).

[8] Das p-Tolylsulfonchinon verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Doz. *K. Dimroth*.

mittlere kinetische Kettenlänge noch einigermaßen beträchtlich ist, und daher der Styrolumsatz im wesentlichen durch die Reaktion der wachsenden Kette mit dem Monostyrol gegeben ist, ist der Polymerisationsumsatz proportional dieser stationären Konzentration. Das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Chinons (v) zur Geschwindigkeit der unverzögerten Polymerisation (v_0) bei der gleichen Temperatur gibt hier direkt das Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten. In der folgenden Tabelle 2 sind einige solche Verhältnisse für Thymochinon und das noch weniger wirksame Tetramethylchinon wiedergegeben.

Tabelle 2. Herabsetzung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten bei der Polymerisationsverzögerung.

	Thymochinon-Mole/Mol Styrol			Tetramethylchinon-Mole/Mol Styrol	
	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
v/v_0 bei 90°	0,13	0,085	0,06	0,52	0,36
v/v_0 bei 110°	0,14	0,083	0,063	—	0,49
v/v_0 bei 130°	0,18	0,14	0,11	—	0,72

Diese Zahlen bilden den unmittelbarsten experimentellen quantitativen Beleg für die *Abbruchswirkung* der Chinone. Eine quantitative Fassung der *Kettenübertragung* wird erst möglich sein, wenn die Bestimmung der Molgewichte der Polymerisate durchgeführt ist.

Im Gegensatz zur Chinonwirkung rufen bekanntlich *Peroxyde* im allgemeinen eine Beschleunigung der Styrolpolymerisation hervor, das heißt sie *erhöhen die stationäre Konzentration* der wachsenden Ketten gegenüber der thermischen Polymerisation. Wir stellen in Tabelle 3 Angaben über die Wirksamkeit einiger von uns untersuchter Polymerisationsbeschleuniger zusammen.

Es ist jeweils das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der beschleunigten und unbeschleunigten Polymerisation bei der gleichen Temperatur v/v_0 sowie das umgekehrte Verhältnis der Grundviskosität $[\eta_0]/[\eta]$ angegeben. Das Geschwindigkeitsverhältnis ist auch hier gleich dem Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten, diese ist also z. B. bei der Beschleunigung durch $1 \cdot 10^{-3}$ Mol o-Brombenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol bei 50° 66mal so groß wie bei der unbeschleunigten Polymerisation bei der gleichen Temperatur.

Die Bedeutung des Grundviskositätsverhältnisses ist nicht so eindeutig: erstens ist die Beziehung zwischen Grundviskosität und mittlerer Kettenlänge der Polymerisate nicht genau bekannt und zweitens ist auch die Bedeutung des Verhältnisses der mittleren Kettenlänge abhängig von den kinetischen Ansätzen für Abbruchs- und Übertragungsreaktion

Wenn das Peroxyd keine zusätzliche Abbruchs- oder Übertragungsreaktion einführt, sollte das reziproke Kettenlängenverhältnis ebenfalls gleich dem Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten sein. Wie man der Tabelle 3 entnimmt, ist eine große Abstufung der Wirksamkeit auch bei den Peroxyden vorhanden. Das trimolekulare Acetonperoxyd und das Dibenzaldiperoxyd, die beide ihre Peroxydgruppen ringförmig angeordnet haben, beschleunigen nicht. Das Dinitrobenzoylperoxyd ist ein Verzögerer.

Tabelle 3. Polymerisationsbeschleunigung durch Peroxyde.

Beschleuniger	v/v_0 (bei 50°)	$[\eta_0]/[\eta]$	v/v_0 (bei 90°)	$[\eta_0]/[\eta]$
o-Brombenzoylperoxyd	66	19	—	—
o-Toluylperoxyd	40	10	—	—
p-Toluylperoxyd	27	5,3	—	—
Benzoylperoxyd	20	5,3	—	—
p-Chlorbenzoylperoxyd	17	6,2	18,5	4,5
Tetralinhydroperoxyd	8,4	3,3	6,6	2
Dekalinhydroperoxyd	7,8	3	5,4	2
Bis-(α-oxybenzyl)-peroxyd[9]	6,5	3,4	—	—
Acetonperoxyd (trimolekular)	—	—	1	1
Dibenzaldiperoxyd[9]	1	—	—	—
Benzoylpersulfid	—	—	1	1
2,5-Dinitrobenzoylperoxyd	—	—	0,25	10

Gleichzeitige Beschleunigung und Verzögerung. Mischpolymerisation. — Die durch Peroxyd beschleunigte Polymerisation kann nun durch Chinone wieder verzögert werden. Dabei ist es nicht etwa so, daß sich Beschleuniger und Verzögerer gegenseitig chemisch zerstören (wenigstens nicht mit einer ins Gewicht fallenden Geschwindigkeit), sondern beide üben nebeneinander ihre Funktion bei der Polymerisation aus. Dabei findet man bezüglich der Stärke der Verzögerung im allgemeinen die gleiche Reihenfolge wie bei der thermischen Polymerisation. Es tritt aber ein charakteristischer Unterschied auf: Gewisse Chinone mit so starker Abbruchswirkung, daß bei der thermischen Polymerisation bei ihrer Gegenwart keine durch Äthanol fällbaren Polymerisate entstehen, geben bei Polymerisationsanregung durch gewisse Peroxyde längerkettige Mischpolymerisate mit dem Styrol, die durch Äthanol leicht fällbar sind.

Nach unseren bisherigen Ergebnissen ist also die Bildung solcher fällbarer Mischpolymerisate an die Anwesenheit von Benzoylperoxyd oder seiner Substitutionsprodukte geknüpft. Von den untersuchten p-Benzochinonderivaten waren nur die vollständig substituierten zur

[9] In liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. *M. Pailer*, II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien, zur Verfügung gestellt.

Bildung fällbarer Mischpolymerisate befähigt; die Chloranilsäure allerdings nicht. Der Einbau des Chinons erfolgt wahrscheinlich als Hydrochinondiäther.

Tabelle 4. Mischpolymerisation.[10]

Beschleuniger	Chinon	Molverhältnis Chinon zu Styrol im Mischpolymerisat
Benzoylperoxyd	Benzochinon	keine Fällung
	Chloranil	1 : 1
	Monochlorchinon	keine Fällung
	2,6-Dichlorchinon	„ „
	Bromanil	3 : 4
	Trichlormethylchinon	2 : 3
	Chloranilsäure	keine Fällung
Dekalinhydroperoxyd	Chloranil	„ „
Tetralinhydroperoxyd	„	„ „
Bis-(α-oxybenzyl)-peroxyd	„	„ „
o-Brombenzoylperoxyd	„	1 : 1

Diese Mischpolymerisation kann man als einen Beleg für die Kettenübertragung durch die Chinone ansehen. Die Kettenübertragung könnte nach dem Schema

wachsende Kette und Chinon = stabile Kette und Chinonkeim

oder

wachsende Kette und Chinon = Kette mit aktivem Chinonende

verlaufen. Die zweite Reaktion wäre für die beobachtete Mischpolymerisation verantwortlich. Die Versuche lassen natürlich keine Aussage darüber zu, ob auch die Bildung kurzkettiger, nicht fällbarer Mischpolymerisate möglich ist.

Es spielt z. B. auch bei Anregung mit Tetralinhydroperoxyd bei Chloranil eine Übertragungsreaktion eine größere Rolle als bei Benzochinon; unter gleichen Umständen ($1 \cdot 10^{-3}$ Mole Tetralinhydroperoxyd und $3 \cdot 10^{-3}$ Mole Chinon auf 1 Mol Styrol bei 50° durch 62 Stunden) wird Chloranil 6mal soviel verbraucht als Benzochinon.

Auch bei der Verzögerung der peroxydbeschleunigten Polymerisation erhalten wir aus der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Chinons nur dann ein Maß für die Verzögererwirkung des Chinons, wenn die mittlere kinetische Kettenlänge so groß ist, daß der Styrolumsatz im wesentlichen durch die Wachstumsreaktion der Polymerisation bestimmt ist. Dafür ist wieder das Thymochinon gut geeignet. Wir haben einige

[10] Die der Tabelle 4 zugrunde liegenden Versuche wurden von *H. Schneider* ausgeführt.

Versuche mit Anregung durch p-Chlorbenzoylperoxyd ausgeführt, da man hier auch die Beteiligung des Peroxyds an der Reaktion verfolgen kann.

Tabelle 5. Gleichzeitige Beschleunigung (p-Chlorbenzoylperoxyd) und Verzögerung (Thymochinon) der Styrolpolymerisation. $1 \cdot 10^{-3}$ Mole p-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol.

	Polymerisationstemperatur					
	50°			90°		
Mole Thymochinon/Mole Styrol	$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Polymerisationsdauer in Stunden	19,4	30,4	65	1,5	1,75	0,9
Chinonumsatz in Prozent	29	22	18	49	25,5	12,5
Polymerisationsumsatz in Prozent	0,78	0,69	0,89	3,77	2,21	0,97
Grundviskosität $[\eta]$ der Polymerisate	0,022	0,016	0,010	0,015	0,010	0,009
Chlorgehalt des Polymeren in Prozent	0,52	0,84	1,18	0,72	1,19	1,94
Umgesetzte Mole Styrol/Mol umgesetztes Chinon	270	160	99	150	87	39
Mole Styrol pro eingebautes Peroxydbruchstück	66	41	29	47	29	18

Daraus ergibt sich für die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten, bezogen auf die bei der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur, folgendes Bild, das natürlich nur als erste Näherung zu betrachten ist, da wir immer nur je einen Polymerisationsumsatz als Grundlage haben.

Tabelle 6. Verhältnis der stationären Konzentration der wachsenden Ketten zu der bei der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur (c^*_{rel}).

Mole Peroxyd/Mol Styrol	0	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mole Chinon/Mol Styrol	0	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
c^*_{rel} bei 50°	1	17	1,3	0,76	0,46	—	—
c^*_{rel} bei 90°	1	18,5	—	—	2,5	1,3	1,08

Durch gleichzeitigen Zusatz von p-Chlorbenzoylperoxyd und Thymochinon erreichen wir, daß die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten sehr in die Nähe des Wertes bei der rein thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur kommt. Die mittlere Kettenlänge der Polymerisate liegt dabei sehr viel tiefer als die der thermischen Polymerisate, wie man aus ihrer Grundviskosität ersehen kann. Diese ist für das Polymerisat bei 90° $1 \cdot 10^{-3}$ Mole Peroxyd und $2 \cdot 10^{-3}$ Mole Thymochinon, wo die stationäre Konzentration praktisch gleich der der thermischen Polymerisation bei 90° ist, gleich 0,009 gegen 0,20 bei der thermischen Polymerisation. Diese Verringerung der mittleren Kettenlänge ist in der Hauptsache bedingt durch die große Abbruchsgeschwindigkeit, die ja im stationären Fall gleich der durch das Peroxyd erhöhten Startgeschwindigkeit sein muß. Die Kettenübertragung durch das Chinon, die ebenfalls zur Herabsetzung der mittleren Kettenlänge führt, scheint hier keine große Rolle zu spielen. Das erkennt man am besten aus der vorletzten Zeile der Tabelle 5. Das Verhältnis zwischen umgesetztem Styrol und Chinon ist nämlich viel größer als bei der thermisch angeregten Polymerisation. Merkwürdigerweise ist die Zahl der im Polymerisat gebundenen Peroxydbruchstücke bedeutend größer als die umgesetzte Chinonmolzahl. Die Bedeutung dieses Umstandes wird erst klar werden, wenn die Molgewichte der Polymerisate bestimmt sind. Versuche darüber sind im Gange.

Zusammenfassung.

Die Verzögerung der thermisch und durch Peroxyde angeregten Polymerisation des Styrols wird untersucht.

Polymerisationsverzögerung und -beschleunigung werden durch Verringerung bzw. Erhöhung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten verursacht. Unter gewissen Voraussetzungen bildet die Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit ein direktes Maß für die Änderung dieser stationären Konzentration.

Die Bildung fällbarer Mischpolymerisate aus Chinonen und Styrol unter gewissen Bedingungen wird beschrieben.

Neben der Polymerisationsverzögerung legen die Versuche auch das Stattfinden einer Kettenübertragung durch die Chinone nahe.

Ideale und beschränkt-ideale Mischungen.

Von
L. Ebert und **H. Tschamler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

A. Einleitung.

Bekanntlich besteht die Definition einer *idealen* Mischung in der gleichzeitigen Erfüllung von *drei* voneinander *unabhängigen* Bedingungen, die am einfachsten aus dem Verhalten idealer Gasmischungen abzuleiten sind:

$$\Delta H = 0, \tag{1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{id}} = - R \cdot \Sigma x_i \ln x_i, \tag{2}$$

$$\Delta V = 0. \tag{3}$$

Aus (1), (2) und (3) folgt für die freie Mischungsenthalpie einer idealen Mischung:

$$\Delta G = \Delta G_{\mathrm{id}} = - T \Delta S_{\mathrm{id}}, \tag{4}$$

so daß man praktisch jedes beliebige Tripel aus den vier Bedingungen (1) bis (4) zur Definition bzw. experimentellen Prüfung eines Gemisches auf Idealität benützen kann.

Für *kondensierte* Mischphasen kann weiter aus (1), (2) und (3) abgeleitet werden, daß ideale Mischungen im unterkritischen Gebiet für alle Konzentrationen und Temperaturen dem *Raoult*schen Gesetz gehorchen müssen:

$$p_{\mathrm{id}} = p_A + p_B = p_A{}^0 \, x_A + p_B{}^0 \, x_B. \tag{5}$$

Praktisch wird zur experimentellen Prüfung kondensierter Mischungen meist das Tripel der Bedingungen (1), (3) und (5) herangezogen, weil ΔS nicht leicht direkt meßbar ist. Ist ΔG direkt zugänglich, wie z. B. aus p, p_A und p_B oder durch Messung von elektromotorischen Kräften, so kann auch das Tripel (1), (3) und (4) benutzt werden.

Die bisher experimentell als ideal gekennzeichneten binären *flüssigen* Mischungen lassen sich nach dem chemischen Aufbau ihrer Mischungspartner in folgende Hauptgruppen gliedern:

I. Gemische von Molekülen mit isotopen Atomen;
II. Gemische optischer Antipoden;
III. Gemische von Stereoisomeren;
IV. Gemische von Strukturisomeren;
V. Gemische von Nachbarn in homologen Reihen;
VI. Gemische, deren Komponenten sich nur in der Art des substituierten Halogens, bzw. Pseudohalogens nach *H. G. Grimm* unterscheiden
VII. Gemische von sonstigen Stoffen, deren Moleküle genügend ähnlich sind. —

Wir betrachten hier zunächst nur Stoffe, die in Schmelze und Gitter aus Neutralmolekülen aufgebaut sind. Ionengitter bzw. -schmelzen ebenso Metalle werden nicht besprochen.

Viele der im *flüssigen* Zustand als praktisch ideal befundenen Mischungspaare dieser Aufstellung erweisen sich im *festen* Zustand nicht mehr als ideal, ja nicht einmal mehr als lückenlos mischbar. Hierin machen sich verständlicherweise die im *festen* Zustand für die gegenseitige Austauschbarkeit der Gitterbausteine im Vergleich zum *flüssigen* Zustand viel schärferen Auswahlregeln bemerkbar. Es scheint daher nützlich die Gesamtheit aller im *flüssigen* Zustand experimentell als ideal befundenen Stoffpaare zu unterteilen in solche, die

a) *auch im festen Zustand lückenlos mischbar sind*, und solche, die
b) *sich im festen Zustand nicht lückenlos mischen*, sondern entweder ein Eutektikum oder eine feste Verbindung bilden.

Die Gruppe a) wird später einmal noch unterteilt werden müssen da die festen Mischphasen selbst noch in ideale und nicht ideale zu gliedern sind, was experimentell außer durch Nachprüfung von Gl. (1) bis (5) auch an der Form der Schmelzkurven erkannt werden kann. Wir wollen hiervon zunächst noch absehen und schlagen einstweilen vor, nur die Gruppe a) schlechtweg als „*ideale*", die Gruppe b) dagegen als „*beschränkt ideale*" Mischungen zu bezeichnen.

B. Die Klassifizierung der Hauptgruppen nach den experimentellen Ergebnissen.

Um die verschiedenen oben genannten Stoffgruppen im Sinne dieser Systematik diskutieren zu können, war es in erster Linie notwendig die nötigen grundlegenden thermodynamischen Größen und einen Teil der Zustandsdiagramme zu ergänzen bzw. nachzuprüfen (vgl. Teil E.). Ferner sollte bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten anderer phys

kalischer Konstanten bzw. molarer Größen von idealen flüssigen Mischungen, und zwar sowohl für „*ideale*" als auch für „*beschränkt-ideale*" Systeme geprüft werden, um eventuelle Regelmäßigkeiten festzustellen.

Tabelle 1. „Ideale" Systeme.

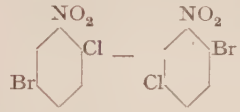
Gruppe	Nr.	System	ΔH	ΔV	Z. D.	ΔE	ΔP	$\Delta\eta$
I	1	H_2O—D_2O	0	((-))	M			
I	2	CH_3COCH_3— CD_3COCD_3	0		[M]			
II	1	d-—l-Kampfer	[0]	[0]	M			
III	1	Methylfumarat— -maleinat.....	[0]	[0]	M			
VI	1	C_2H_5Br—C_2H_5J	(+)	0	M	— 1,6	0	— 1,8
VI	2	C_6H_5Cl—C_6H_5Br ...	((+))	0	M	0	0	— 2,5
VI	3	1,2-Dichloräthan— 1,2-Dibromäthan .	(+)	(—)	M	— 1,3	+ 2,7	— 6,6
VI	4		[0]		M			
VI	5	C_6H_5Cl—$C_6H_5CH_3$ ..	((—))	((—))	M	(—)	+ 7,8	(+)

Tabelle 2. „Beschränkt-ideale" Systeme.

Gruppe	Nr.	System	ΔH	ΔV	Z. D.	ΔE	ΔP	$\Delta\eta$
II	2	d-—l-Chloräpfel- säure	[0]	[0]	E			
II	3	d-—l-Bromkampfer .	[0]	[0]	MV			
III	2	Fumarsäure-Malein- säure	[0]	[0]	E			
III	3	cis-—trans-Dichlor- äthylen	[0]	[0]	E			
IV	1	ortho-—para-Xylol .	0	0	E	— 1,9		— 1,3
IV	2	ortho-—meta-Xylol.	0	0	E	— 1,2		— 1,6
IV	3	normal-—iso-Pentan	[0]	[0]	E			
IV	4	ortho-—meta-Kre- sol.....	[0]	0	MV			— 5,6
V	1	CH_3OH—C_2H_5OH .	((+))	0	E	0		— 4,8
V	2	Methylacetat—Äthyl- acetat.....	(+)	0	E	0	0	— 0,8
V	3	C_6H_6—$C_6H_5CH_3$....	(+)	0	E	(—)	(0)	— 1,9
VII	1	C_6H_6—CCl_4	(+)	0	MV	— 1,8	0	— 1,0
VII	2	$C_6H_5CH_3$—CCl_4	((—))	0	MV	(+)	((+))	— 3,7
VII	3	C_6H_6—C_6H_5Cl	((—))	0	E	((—))	+ 9,0	— 0,9
VII	4	C_6H_6—$C_2H_5OC_2H_5$..	((—))	((—))	E	— 5,0	((+))	— 7,6
VII	5	Benzol—1,2-Dichlor- äthan	(+)	((+))	E	— 2,2	+ 1,2	— 10,2

Tabelle 1 und 2 enthalten die wichtigsten, genügend vollständig untersuchten Systeme, bei denen sämtlich das *Raoult*sche Gesetz für die flüssigen Phasen mit nur sehr geringen Abweichungen gilt; diese Feststellung kann allerdings bei dem jetzigen Stande der Dampfdruckmessung bestimmt kein besonders scharfes Kriterium sein.

Spalte 1 enthält die Gruppennummer, Spalte 2 die Systemnummer innerhalb der Gruppe, Spalte 3 das System. Spalte 4 enthält die maximale Mischungsenthalpie Mol Mischung, wobei ein + eine endotherme und ein — eine exotherme Mischungsenthalpie bedeutet; eine Null heißt: $\Delta H < 5$ cal/Mol, die doppelte Klammer bedeutet $\Delta H < 10$ cal Mol und die einfache Klammer $\Delta H < 20$ cal/Mol. Spalte 5 beinhaltet die Volumeffekte. Hier wie in Spalte 7, 8 und 9 bedeutet eine Null, daß die maximale Abweichung $< 0{,}2\%$, eine Doppelklammer, daß die maximale Abweichung $< 0{,}3\%$, eine einfache Klammer, daß sie $< 0{,}5\%$ ist und das einfache Vorzeichen, daß sie um 1% liegt. Spalte 6 bezeichnet das Zustandsdiagramm (M = Mischkristalle, E = Eutektikum und MV = Molekülverbindung). Die Spalten 7, 8 und 9 enthalten die maximalen Abweichungen der molaren Oberflächenspannungen, der Molpolarisationen und der Viskositäten vom additiven Verhalten, wobei sinngemäß ein + einer überadditiven und ein — einer unteradditiven Abweichung entspricht. In einer eckigen Klammer stehende Werte sind, da die Originalarbeiten uns nicht zugänglich waren, dem Buche von *J. Timmermans:* „Les solutions concentrées", Paris 1936, entnommen.

Die Molrefraktionen sind bei allen Systemen innerhalb der Fehlergrenzen additiv.

C. Bemerkungen zu den einzelnen Gruppen.

In Gruppe I sind *alle* Mischungen ideal, da hier alle bekannten Voraussetzungen für lückenlose Mischkristallbildung erfüllt sind. Zur Verdeutlichung hierfür haben wir nur zwei besonders ungünstige Systeme[1, 2, 3] ausgewählt.

In Gruppe II (Gemische optischer Antipoden) kann man im festen Zustand drei Fälle unterscheiden:

1. Lückenlose Mischkristalle (System II/1)[4, 5],
2. einfaches Eutektikum (System II/2)[4b] und
3. Verbindungsbildung, bei sehr verschiedener Stabilität der Molekülverbindung und sicher auch sehr verschiedener Ausdehnung der Homogenitätsbereiche (System II/3).[4b] Über die Strukturbedingungen, von denen das Verhalten der Kristallphasen abhängt, vgl.[6].

Auch in Gruppe III (Stereoisomere) finden wir wie bei Gruppe I

[1] *E. Doehlemann* und *E. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **173**, 295 (1935).
[2] *D. B. Luten* jr., Physic. Rev. (2), **45**, 161 (1934); Chem. Zbl. **1934 I**, 2542.
[3] *V. K. La Mer* und *W. N. Baker*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2641 (1934).
[4] *J. Timmermans*, Les solutions concentrées, Paris, 1936: a) S. 11; b) S. 31; c) S. 48 und 59; d) S. 58; e) S. 50; f) S. 49 und 62; g) S. 52; h) S. 55.
[5] *J. D. M. Ross* und *J. C. Somerville*, J. chem. Soc. London **1926**, 2770.
[6] *A. Neuhaus*, Chemie **57**, 36 (1944).

teils Mischkristallbildung (System III/1)[4c, 7] und teils Eutektika (System III/2)[4a] und (System III/3).[4d] Demnach zeigt das Paar: Fumar-Maleinsäure ein Eutektikum, während bereits die Methylester Mischkristalle bilden.

Zur Gruppe IV (Strukturisomere) zählen viele im flüssigen Zustand ideale Mischungen, deren Moleküle aber doch schon so verschiedenen Bau haben, daß alle im festen Zustand nur beschränkt mischbar sind (System IV/1)[8, 4e, 9], (System IV/2),[8, 4e, 9] (System IV/3)[4f] und (System IV/4).[4f, 4g, 10]

In der wichtigen Gruppe V (aufeinanderfolgende Glieder homologer Reihen) zeigen alle Systeme mit nicht zu langer Paraffinkette, bei denen eine CH_2-Gruppe noch einen erheblichen Teil des Gesamtmoleküls darstellt, Eutektika (System V/1),[11, 12, 13, 14, 15] (System V/2)[8, 11c, 16] und (System V/3).[11c, 17, 8, 18, 19, 20, 21] Bei längeren Ketten tritt weitgehend Mischbarkeit im festen Zustand auf. So sind die Paare n-Hexadekan/n-Heptadekan und n-Heptadekan/n-Oktadekan lückenlos mischbar (vgl. die Übersicht und Begründung bei *A. Neuhaus*[6]). Da sonst aber keine physikalischen Größen dieser Systeme bekannt sind, haben wir diese in unsere Tabellen nicht aufgenommen.

Der Großteil der Gruppe VI (Gemische, deren Komponenten sich nur in der Art des substituierten Halogens unterscheiden) sind im festen

---

[7] *R. Schmidt*, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 208 (1928).

[8] *R. Kremann*, *R. Meingast* und *F. Gugl*, Mh. Chem. **35**, 1235 (1914).

[9] *R. Kremann* und *R. Meingast*, Mh. Chem. **35**, 1323 (1914).

[10] *J. Kendall* und *J. J. Beaver*, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1853 (1921).

[11] a) *E. Bose*, Crit. Tab. **V**, 158; b) *H. Hirobe*, Land. Börnst. II Erg., 1559; c) *G. C. Schmidt*, Z. physik. Chem. **121**, 221 (1926).

[12] *R. Kremann*, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, S. 173. Leipzig. 1928.

[13] *S. Sapgir*, Chem. Zbl. **1930 I**, 3015.

[14] *J. L. R. Morgan* und *A. J. Scarlett* jr., J. Amer. chem. Soc. **39**, 2275 (1917).

[15] *W. Herz* und *F. Kuhn*, Z. anorg. allg. Chem. **58**, 159 (1908). — *E. C. Bingham*, *G. F. White*, *A. Thomas* und *J. L. Chadwell*, Z. physik. Chem. **83**, 652 (1913). — *W. Herz*, Z. anorg. allg. Chem. **104**, 47 (1918). — *H. Goldschmidt* und *H. Aarflot*, Z. physik. Chem. **122**, 374 (1926). — *J. L. Whitman* und *R. S. Spencer*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1841 (1928).

[16] *H. M. Chadwell*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1912 (1926).

[17] *E. Baud*, Bull. Soc. Chim. France (4), **17**, 329 (1915).

[18] *R. Kremann*, *F. Gugl* und *R. Meingast*, Mh. Chem. **35**, 1365 (1914). — *W. C. G. Trew* und *J. F. Spencer*, Trans. Faraday Soc. **1936 I**, 704.

[19] *S. Mitsukuri* und *A. Nakatsuchi*, Chem. Zbl. **1926 II**, 545; Friedländer **XIII**, 316.

[20] *J. W. Williams* und *J. J. Krchma*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1888 (1926); a) ebenda **49**, 1676 (1927). — *G. Grützmacher*, Z. Physik **28**, 342 (1924).

[21] *W. Herz* und *G. Scheliga*, Z. anorg. allg. Chem. **169**, 166 (1928). — *H. Kuhara*, Tab. ann. **IX**, 42 (1931).

Zustand lückenlos mischbar; jedenfalls gilt dies ganz allgemein für die höheren Halogene Cl, Br und J. Als Beispiele bringen wir: (System VI/1),[2] (System VI/2),[23, 8, 9, 18, 24, 20, 25] (System VI/3)[17] und (System VI/4).[4] Doch kommen auch bei dieser Gruppe Systeme mit Eutektikum vor, z. B. Fluorbenzol/Chlorbenzol.[26]

Auch beim Austausch von Halogen (Cl, Br) gegen CH_3, entsprechend dem *Grimm*schen Hydridverschiebungssatz, gibt es beide Typen:

a) Mischkristallbildung: (System VI/5)[27, 28, 29] und

b) Eutektikum: z. B. p-Nitrotoluol/p-Nitrobrombenzol.[26]

Mangels der Kenntnis anderer physikalischer Größen wurden die Systeme mit Eutektika von uns nicht tabelliert. Vgl. zu den Zustandsdiagrammen der Gruppe VI auch *A. Neuhaus*,[6] *A. Kofler*[30] und *M. Brandstätter*.[31]

Alle Systeme der Gruppe VII (Gemische sonstiger Stoffe mit genügend ähnlichen Molekülen) zeigen bereits in flüssiger Phase gewisse Abweichungen von den Bedingungen (1) bis (4). Sie bilden auch alle im festen Zustand Eutektika, stellen somit die Grenze dar zwischen den „*beschränkt-idealen*" und bereits deutlich nicht idealen Systemen (System VII/1),[17, 11b, 32, 12, 11c, 33, 34, 20a, 20, 35, 21a] (System VII/2),[17, 12, 36, 3] (System VII/3),[37, 20a, 20, 28, 38, 39] (System VII 4)[12, 11c, 20a, 20, 40, 41] und (System VII/5).[42]

[22] *C. W. Kanolt*, Tab. ann. **VII** 1, 179 (1930).

[23] *S. Young* und *E. C. Fortey*, Proc. chem. Soc. London **18**, 216 (1902).

[24] *P. Pascal*, Bull. Soc. Chim. France **13**, 744 (1913).

[25] *V. Unkowskaja* und *E. Wolowa*, Chem. Zbl. **1926 I**, 2646.

[26] *H. G. Grimm* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 169 (1931).

[27] *C. E. Linebarger*, J. Amer. chem. Soc. **17**, 705 (1895).

[28] *J. L. R. Morgan* und *M. A. Griggs*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 226 (1917). — *N. A. Yajnik*, *R. K. Sharma* und *M. C. Bharadwaj*, Chem. Zbl. **1926 II**, 2147.

[29] *N. A. Yajnik*, *M. D. Bhalla*, *R. C. Talwar* und *M. A. Soofi*, Z. physik. Chem. **118**, 305 (1925).

[30] *A. Kofler*, Mikromethoden, S. 107. Innsbruck. 1947.

[31] *M. Brandstätter*, Mh. Chem. **76**, 350 (1946); **77**, 7 (1947); **78**, 217 (1948).

[32] *Ch. G. Boissonnas* und *M. Chruchaud*, Helv. chim. Acta **27**, 994 (1944).

[33] *E. Baud*, Crit. Tab. **IV**, 98. — *J. Linard*, Bull. Soc. chim. Belgique **34** 363 (1925).

[34] *O. Faust*, Z. anorg. allg. Chem. **154**, 61 (1926). — *D. L. Hammick* J. chem. Soc. London **1929**, 754.

[35] *J. J. Krchma* und *J. W. Williams*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2408 (1927).

[36] *A. J. Staverman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 1081 (1940).

[37] *K. Merkel*, Nova Acta Leopoldina **9**, 263 (1940).

[38] *C. P. Smyth*, *S. O. Morgan* und *J. C. Boyce*, J. Amer. chem. Soc. **50** 1536 (1928). — *J. Rolinski*, Physik. Z. **29**, 662 (1928). — *R. N. Kerr*, J. chem. Soc. London **1926**, 2798.

[39] *J. Meyer* und *B. Mylius*, Z. physik. Chem. **95**, 349 (1926).

[40] *S. Yamamura*, Bull. chem. Soc. Japan **1**, 183 (1926).

Zusammenfassend gehören also zu den *idealen* Systemen *alle* Stoffpaare der Gruppe I, der größte Teil der Gruppe VI sowie gewisse strukturell bevorzugte Vertreter der Gruppen II, III und V, dagegen *keines* der Gruppen IV und VII. *Beschränkt-ideale* Systeme sind *alle* Stoffpaare der Gruppen IV und VII, fast alle der Gruppe V sowie Teile der Gruppen II und III, einzelne der Gruppe VI, dagegen *keines* der Gruppe I. Die vorgeschlagene Unterteilung läßt sich also aus dem Molekülbau gut begründen.

Der nächste Schritt sollte — wie oben erwähnt — die genauere Untersuchung der festen Mischkristallphasen sein, um deren ideales oder in bestimmtem Sinne nicht ideales Verhalten zu ihrer genaueren Klassifizierung ausnützen zu können. Da hier aus Röntgenstrukturbestimmungen der Molekül- und der Gitterbau zugänglich sind, wird man die Bedeutung bestimmter Strukturmerkmale für das Verhalten der festen Mischphasen zweifellos genauer erkennen können, als es für flüssige Mischphasen möglich ist.

D. Die Abweichungen der physikalischen Größen E, P und η vom additiven Verhalten.

Es war von Interesse, bei den angeführten Systemen auch die Richtung und Größe der Abweichungen der molaren Oberflächenspannung, Molpolarisation und Viskosität vom additiven Verhalten daraufhin zu prüfen, ob sich in den Gruppen der *idealen* und *beschränkt-idealen* Stoffpaare Regelmäßigkeiten finden lassen.

Dies ist tatsächlich der Fall, denn Tabelle 1 und 2 zeigen, daß

1. die *molaren Oberflächenspannungen keine* oder nur *unteradditive* Abweichungen, bis zu maximal 5,0% (System VII/4), aufweisen;

2. die *Molpolarisationen* entweder *additiv* oder *überadditiv* sind (Systeme eines Nichtdipols mit einem Dipol zeigen dabei verständlicherweise die größten Effekte; vgl. hierzu die Systeme VI/5 und VII/3);

3. die *Viskositäten* immer *unteradditiv*, mit einer Ausnahme (System VI/5), sind; eine rationelle Darstellung der Viskositäten führt jedoch, wie anderwärts gezeigt werden soll, zu einer additiven Beziehung für *ideale* Systeme.

E. Experimentelle Ergebnisse.

Neu gemessen für diese Arbeit wurden:

a) die Zustandsdiagramme der Systeme V/2, VI/5 und VII/2;

b) für das System V/2 die n_D- und DK-Werte;

[41] *F. H. Getman*, J. Chim. physique **4**, 386 (1906). — *E. C. Bingham* und *D. F. Brown*, Crit. Tab. **V**, 41.

[42] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 499 (1948). — *R. Reiberger*, Dissertation Wien, 1947.

c) für das System VI/1 die ΔH-, d-, γ-, DK- und η-Werte;
d) für das System VI/3 die n_D-, γ-, DK- und η-Werte;
e) für das System VI/5 die d-, n_D- und DK-Werte und
f) für das System VII/2 die γ- und η-Werte.

Die einzelnen Meßergebnisse und eine Zusammenstellung aller anderen physikalischen Größen der Tabellen 1 und 2 finden sich in der Dissertation *F. Wettig* (Wien 1949).

Zusammenfassung.

Es wird eine Präzisierung des Begriffes einer idealen flüssigen Mischung in dem Sinne vorgeschlagen, daß zu den drei voneinander unabhängigen grundlegenden thermodynamischen Bedingungen für die flüssige Mischphase noch diejenige der lückenlosen Mischbarkeit im festen Zustand hinzugenommen wird. Für Systeme, welche die letztgenannte Bedingung nicht erfüllen, wird die Bezeichnung „*beschränkt-ideale*" Systeme vorgeschlagen.

Es wird gezeigt, daß bei *idealen* und *beschränkt-idealen* Systemen auch die wichtigen nichtthermodynamischen Eigenschaften: molare Oberflächenspannung, Molpolarisation und Viskosität, soweit sie von der Additivität abweichen, einfache Regelmäßigkeiten aufweisen.

Eine neue Extrapolationsmethode zur Berechnung der Molpolarisation und des Dipolmoments gelöster Stoffe.

Von

E. Treiber und **G. Porod.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 10. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Dipolmomente werden bekanntlich vorwiegend aus DK-Messungen, ausgeführt nach der *Debye*schen Methode an verdünnten Lösungen, unter Benützung der *Debye-Clausius-Mosotti*schen Formel ermittelt. Während die Messung der Dielektrizitätskonstante ε in modernen quarzgesteuerten Apparaturen nach der Resonanz- und vor allem der Schwebungsmethode[1] bereits als äußerst präzis bezeichnet werden kann, ist schon die Berechnung der Molpolarisation durch die Extrapolation auf unendliche Verdünnung mit Unsicherheiten behaftet. Zusätzliche Schwierigkeiten[2] in der weiteren Auswertung entstehen vor allem durch den Lösungsmitteleinfluß und insbesondere durch die Unkenntnis des Beitrages der Ultrarotglieder.

In vorliegender Arbeit soll nun eine exakte und einfach handhabbare Formel zur Berechnung der Molpolarisation und Molrefraktion beim Molenbruch $x_S = 0$ aus ε- (bzw. n-) Messungen bei kleinen Konzentrationen hergeleitet und ihre Anwendung an zwei Beispielen erläutert werden. Ferner wird kurz der gegenwärtige Stand der Berücksichtigung von Lösungsmitteleffekten und Ultrarotanteilen diskutiert.

Bezeichnung. Die gewählte Bezeichnung entspricht der in der Literatur

---

[1] *G. Rösseler*, Z. Physik **103**, 191 (1936).

[2] *O. Fuchs* und *H. L. Donle*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 1 (1933). — *J. Errera* in „Dipolmoment und chemische Struktur" von *P. Debye*, S. 121ff. Leipzig: Verlag Hirzel, 1929. — *K. L. Wolf* und *O. Fuchs* in „Stereochemie" von *K. Freudenberg*, S. 191ff. Leipzig: Verlag Deuticke, 1933. — *H. A. Stuart*, „Molekülstruktur", S. 121ff. Berlin, 1934.

üblichen und lehnt sich besonders an die von *K. L. Wolf*[3] und *L. Ebert*[4] gebrauchten Symbole an. Die Molpolarisation P einer Substanz mit dem Dipolmoment μ ist bekanntlich durch die Ausdrücke

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \left(\alpha_\infty + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{1}$$

definiert. Dabei stellt der temperaturabhängige Ausdruck $\frac{4\pi \cdot N_L \cdot \mu^2}{9kT}$ die Orientierungspolarisation P', der Summand $\frac{4\pi}{3} \cdot N_L \cdot \alpha_\infty$ die Verschiebungspolarisation P'' dar. P'' seinerseits ist wieder aufspaltbar in die Summanden P_{El}'', der „Elektronenpolarisation" und P_{UR}'', dem „Ultrarotglied" (auch Atompolarisation oder Ionenteil der Molrefraktion genannt). P_{El}'' ist identisch mit der Molrefraktion R_∞, extrapoliert auf lange Wellen.

Zufolge der Additivität der Molpolarisation bei Mischungen – sofern die Molekelarten keine merkliche Wechselwirkung aufeinander ausüben – gilt, falls x den Molenbruch darstellt, die Beziehung

$$P_{1,2} = \frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 2}\frac{x_L \cdot M_L + x_S \cdot M_S}{\varrho_{1,2}} = x_L P_L + x_S P_S; \tag{2}$$

dabei bezieht sich der Index L auf das dipolfreie Lösungsmittel, S auf die Substanz und der Doppelindex auf die Mischung.

Berechnung der Molpolarisation.

a) Bisherige Methoden. Gl. (2) ergibt den bisher verwendeten Ansatz:

$$P_S' = \frac{P_{1,2} - x_L P_L}{x_S} - P_S''. \tag{3}$$

Üblicherweise faßt man zur Auswertung zunächst $P_S' + P_{UR,S}''$ zusammen ($= \mathfrak{P}_S'$) und erhält die von *Wolf*[3] angegebene und am meisten verwendete Formel

$$\mathfrak{P}'_{S,x_S} = \frac{(P_{1,2} - R_{1,2}) - x_L P_{UR,L}''}{x_S}.$$

Obwohl diese Berechnungsweise durch Einsetzen der jeweils gemessenen Werte $R_{1,2}$ den Fehler vermeidet, den man machen würde, wenn man R_L, die Molrefraktion der reinen Substanz, benutzt [Gl. (3)], so ist man, nachdem die Gl. (2) nur für unendliche Verdünnung gilt, nach dieser Formel gezwungen, für jedes x_S das zugehörige $\mathfrak{P}'_{S,x_S}$ auszurechnen und $\mathfrak{P}_S'$ doch durch graphische Extrapolation zu ermitteln.

Eventuell kann man zur Extrapolation[5] in Anlehnung an *F. E. Hoecker*[6] $\mathfrak{P}'_{S,x_S} \cdot x_S$ gegen x_S (für kleine x_S!) auftragen; dann ist tg α der Geraden $= \mathfrak{P}_S'$.

[3] *K. L. Wolf*, Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 39 (1929). Siehe auch *K. L. Wolf* und *O. Fuchs* in „Stereochemie" von *K. Freudenberg*.
[4] *L. Ebert* in „Leipziger Vorträge 1929". Leipzig: Verlag Hirzel.
[5] Vgl. auch *R. Sängewald* und *A. Weißberger*, Physik. Z. **30**, 792 (1929).
[6] *F. E. Hoecker*, J. chem. Physics **4**, 431 (1936).

Die Gültigkeit dieser Annahme für kleine x_S (!) wurde von uns an Aceton (Messungen von *K. L. Wolf*), Schwefelkohlenstoff (Messungen von *G. Briegleb*) und anderem geprüft.

Einen rechnerischen Fortschritt zeigt die Methode von *Hedestrand*,[7] der von dem Gedanken ausgeht, daß für kleine Konzentrationen sich die Dielektrizitätskonstanten und Dichten der Mischungen durch die Gleichungen $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_L (1 + \alpha x_S)$, $\varrho_{1,2} = \varrho_L (1 + \beta x_S)$ ausdrücken lassen. Für kleine Konzentrationen ist im allgemeinen die Linearität hinreichend gewahrt, wie Untersuchungen von *Hedestrand*,[7] *Berger*,[8] *Hausser*,[9] *Goss*[10] und *Errera*[11] beweisen. Bezeichnet man die gemittelten Ausdrücke aus den Quotienten $\frac{\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_L}{x_S}$ mit a und die analogen Mittelwerte aus $\frac{\varrho_{1,2} - \varrho_L}{x_S}$ mit b, so wird beim Grenzübergang $x_S \to 0$:

$$P_S = \frac{\varepsilon_L - 1}{\varepsilon_L + 2} \frac{M_S \cdot \varrho_L - b \cdot M_L}{\varrho_L^2} + \frac{3\, a\, M_L}{\varrho_L (\varepsilon_L + 2)^2}.$$

W. Kuhn[12] schließlich differenziert Gl. (2) in der Form:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum n_i \alpha_i \; ; \left(n_i = \frac{\varrho_i N_L}{M_i} \right)$$

und erhält:

$$\frac{d\varepsilon}{dc} = \frac{(\varepsilon_{1,2} + 2)^2}{3000} \cdot \left(\mathfrak{P}_S' + R_S - \frac{P_L}{M_L} \cdot \frac{M_S}{\varrho_S} \right).$$

Auch diese Gestalt der Bestimmungsgleichung bringt keine neuen Vorteile.

Weitere Versuche, zu brauchbaren und praktischen Interpolationsformeln für das Gebiet extrem verdünnter Lösungen zu kommen, wurden von *L. Ebert* und Mitarbeitern[12a] unternommen. (In den zitierten Arbeiten werden auch die Fehler eingehend diskutiert.)

bf) Neues Verfahren. Unser Ansatz vermeidet einerseits die experimentelle Schwierigkeit der jeweiligen Bestimmung von $\varrho_{1,2}$ und berücksichtigt anderseits die Veränderlichkeit des Molvolumens mit der Konzentration. Zu diesem Zweck führen wir als Maß den Molenbruch x_S ein und nehmen für kleine Konzentrationen Additivität der Volumina an. Wir sind nun zunächst in Anlehnung an *W. Kuhn*[12] von der aus Gl. (2) folgenden Gleichung

---

[7] *G. Hedestrand*, Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 428 (1929).
[8] *G. Berger*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 283 (1933).
[9] *I. Hausser*, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., 6. Abhandl., Jg. 1935.
[10] *F. G. Goss*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1147 (1935).
[11] *J. Errera* in „Dipolmoment und chemische Struktur" von *P. Debye*, S. 25ff. Leipzig. 1929.
[12] *W. Kuhn* und *M. Martin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1526 (1934).
[12a] *L. Ebert*, *R. Eisenschitz* und *H. v. Hartel*, Z. physik. Chem., Abt. B, **1**, 94 (1928); *E. Waldschmidt*, Dissertation, Univ. Würzburg 1933.

$$\frac{\varepsilon_{1,2}-1}{\varepsilon_{1,2}+2}\cdot V_{1,2}=\left[x_S(V_S-V_L)+V_L\right]\cdot\frac{\varepsilon_{1,2}-1}{\varepsilon_{1,2}+2}=x_S(P_S-P_L)+P_L$$

ausgegangen. Durch Differentiation und dem Limesübergang $x_S \to 0$ folgt:

$$\frac{d\varepsilon}{dx_S}=\frac{\varrho_L}{3M_L}\left|(P_S-P_L)\cdot(\varepsilon_L+2)^2-\left(\frac{M_S}{\varrho_S}-\frac{M_L}{\varrho_L}\right)(\varepsilon_L-\right.$$
$$\left.-1)\cdot(\varepsilon_L+2)\right|. \qquad (4)$$

Zur Berechnung von P_S läßt sich die Gl. (4) auf die Form bringen:

$$P_S=\frac{\frac{d\varepsilon}{dx}+A\left(\frac{M_S}{\varrho_S}-V_L\right)}{B}+P_L,$$

worin A, B, V_L und P_L nur lösungsmittelabhängige Konstanten darstellen.

Unter Zugrundelegung der Präzisionsmessungen an Benzol von *Hartshorn* und *Oliver*[13] sowie von *E. Darmois*,[14] ferner der Angaben über Hexan, Heptan, CCl_4 und CS_2 von *Williams* und Mitarbeitern,[15] *Smyth* und *Morgan, Hoecker, Matsuicke* und anderen ergeben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Lösungsmittelkonstanten.

Tabelle 1.

t	Lösungsmittel	A	B	V_L	P_L	ϱ_L	ε_L
20°	Benzol ...	0,02058	0,06875	88,902	26,616	0,87865	2,2820
20°	n-Heptan .	0,00832	0,03515	146,531	34,676	0,6837	1,930
25°	n-Hexan . .	0,00996	0,04348	132,981	30,451	0,648	1,891
25°	CCl_4	0,01786	0,06141	97,120	28,241	1,5840	2,230[15a]
25°	CS_2	0,04154	0,11796	60,603	21,344	1,2562	2,631

Besonders hingewiesen muß auf die Tatsache werden, daß die Angaben über Hexan ($\varepsilon_{28°}=1{,}879$) und Heptan ($\varepsilon_{20°}=1{,}930$, $\varrho_{20°}=0{,}6838$) sich auf die Normalketten beziehen. Als Lösungsmittel dient jedoch praktisch stets Hexan (Heptan) aus Petroleum. Die ε-Werte der Isomeren des Heptans z. B. liegen nach *Smyth* und *Stoops*[16] zwischen 1,915 bis 1,942, in noch größerem Maße weichen die ε-Werte der benachbarten Kohlenwasserstoffe ab. Dasselbe gilt für die Dichte. Wir fanden bei einem nach den üblichen Methoden gereinigten und fraktionierten Heptan aus Petroleum (Präparat „*Schering* &

[13] *L. Hartshorn* und *D. A. Oliver*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **123**, 664 (1929).

[14] *E. Darmois*, Electricité **24**, 1 (1940).

[15] *J. W. Williams* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1676, 2408, 2416 (1927); **50**, 94, 362 (1928).

[15a] 2,2355 nach *Rodebush*.

[16] *C. P. Smyth* und *W. N. Stoops*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1536 (1928).

Kahlbaum") $\varrho_{20°} = 0{,}720 \pm 0{,}001$. Somit scheint eine Bestimmung von ϱ, ε und $\overline{M}$ hier stets erforderlich zu sein.[16a]

Der Wert von $\frac{d\varepsilon}{dx}$ wird nach der Ausgleichsrechnung aus den Meßwerten errechnet. Setzt man die Veränderung von ε mit x_S linear an, was bei allen wenig zu Assoziierung neigenden Substanzen der Fall ist ($\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_L + a \cdot x_S$), so folgt $\left.\frac{d\varepsilon}{dx}\right|_{x=0} = a = \frac{\Sigma\, x_i\,(\varepsilon_i - \varepsilon_L)}{\Sigma\, x_i^2}$; für Alkohole, Ketone, aromatische Karbonsäuren usw. setzt man vorteilhafter $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_L + a\, x_S + b\, x_S^2$. Es folgt wieder $\left.\frac{d\varepsilon}{dx}\right|_{x=0} = a$, wobei $a = \frac{\Sigma\, x_i^4 \cdot \Sigma\, x_i\,(\varepsilon_i - \varepsilon_L) - \Sigma\, x_i^3\, \Sigma\, x_i^2\,(\varepsilon_i - \varepsilon_L)}{\Sigma\, x_i^2\, \Sigma\, x_i^4 - (\Sigma\, x_i^3)^2}$ ist.

Für das Beispiel Benzol-Benzoesäure[17] findet sich nach der Methode von *Hedestrand* $P_S = 51{,}6 \pm 1{,}2$, nach unserer Methode $52{,}0 \pm 1{,}1$. Für das Beispiel: Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff[18] findet man nach Gl. (2) extrapoliert $P_S = 73{,}5$, *Hedestrand* (je nach Art der graphischen Bestimmung von a bzw. b) gibt die Werte 44,1 bis 47,8 an, wir finden $51{,}9 \pm 2{,}4$ ccm.

Aus den so erhaltenen P_S-Werten erhält man den Ausdruck $\mathfrak{P}_S'$ durch Subtraktion von $R_{S,\infty}$, wobei die Extrapolation von $R_{1.2\,\infty}$ in der nämlichen Form durchzuführen ist. Man braucht in Gl. (4) nur ε durch n^2 zu ersetzen, hat jedoch den besonderen Vorteil, daß man nur n_L auf ∞ zu extrapolieren braucht, nicht jedoch $n_{1,2}$. Denn der Fehler in $\frac{dn^2}{dx}$ für n_D statt n_∞ ist bestimmt viel kleiner als Fehler durch die Extrapolation auf n_∞ selbst.

Was nun die Extrapolation auf $n_{L,\infty}$ betrifft [Gl. (6)], so kann man — außer von graphischen Extrapolationsverfahren mittels „Dispersionspapiers" — von folgender Überlegung ausgehen:

Die Dispersionskurve wird bekanntlich durch die *Ketteler-Helmholtz*sche Dispersionsformel $n^2 = A_0 + \sum_m \frac{A_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$ richtig wiedergegeben. Für durchsichtige Stoffe einfacheren Baues findet man im allgemeinen mit der vereinfachten Form

$$n_i^2 = A_0 + \frac{A_1}{\lambda_i^2 - \lambda_{UV}^2} + \frac{A_2}{\lambda_i^2 - \lambda_{UR}^2} \qquad (5)$$

das Auslangen. Will man aus Messungen im sichtbaren Frequenzgebiet heraus, unter Umgehung des Ultrarotgebietes, gegen $\lambda \to \infty$ extrapolieren, kann man $n_i^2 = A_0 + \frac{A_1}{\lambda_i^2 - \lambda_{UV}^2}$ setzen, wobei $\sqrt{A_0} = n_\infty$ ist. Aus vier über das Frequenzgebiet verteilte Meßpaare erhält man so

[16a] M für obiges Beispiel wurde nach der *Dumas*schen Methode zu $104{,}5 \pm 0{,}3$ gefunden.

[17] *J. W. Williams* und *R. J. Allgeier*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2416 (1927).

[18] *J. W. Williams* und *I. J. Krchma*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2408 (1927).

$$A_0 = \frac{(n_3^2 \cdot \lambda_3^2 - n_4^2 \cdot \lambda_4^2) \cdot (n_2^2 - n_1^2) - (n_1^2 \cdot \lambda_1^2 - n_2^2 \cdot \lambda_2^2) \cdot (n_4^2 - n_3^2)}{(\lambda_2^2 - \lambda_1^2) \cdot (n_4^2 - n_3^2) - (\lambda_4^2 - \lambda_3^2) \cdot (n_2^2 - n_1^2)} = n_\infty^2. \quad (6)$$

Für Benzol errechnet man nach Gl. (6) aus den Meßwerten von *Lowry* und *Allsopp*[19] $n_\infty = 1{,}478$, $R_\infty = 25{,}173$ ccm; λ_{UV}, der Schwerpunkt der Ultraviolettabsorption, läge bei $\sim 0{,}15\,\mu$. Extrapoliert man jedoch unter Einbeziehung des ultraroten Frequenzgebietes unter Benutzung der Gl. (5), indem man für die Lage des UR-Hauptmaximums nach *L. Liese* und *K. Schaum*[20] $\sim 1{,}68\,\mu$ nimmt und für λ_{UV} die Lage der um etwa 40mal stärker absorbierenden kurzwelligen Benzolbande bei $\sim 0{,}18\,\mu$ (nach *Henri* 0,19 bis $0{,}2\,\mu$; Anregung der π-Elektronen nach *Sklar*: $0{,}19\,\mu$), so erhält man $A_0 = 2{,}274$ und daraus $P'' = 26{,}50$ ccm. Die Differenz $P'' - R_\infty = 1{,}4$ ccm und entspricht, wie erwartet, dem UR-Glied, wie es z. B. von *L. Ebert*, *Fuchs* und *Donle* und anderen angegeben wird (siehe Tabelle 2).[20a]

Lösungsmitteleinfluß und Ultrarotglied, Berechnung von μ. Was nun den Lösungsmitteleinfluß betrifft, so beobachtet man rein phänomenologisch, daß $P_{\text{Gas}} > P_{\text{Fl.}}$, P nicht unabhängig von x ist und P einer polaren Verbindung in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln nicht immer denselben Wert annimmt. Ohne hier auf die von *Piekara*,[21] *F. H. Müller*[22] und *Goss*[23] näher diskutierten Ursachen einzugehen, sei erwähnt, daß bereits eine Reihe empirischer Beziehungen gefunden wurden, um einerseits auf P_{Gas} zu schließen, anderseits die P-Werte aus verschiedenen Lösungsmitteln miteinander zu vergleichen. Nach *Müller*[24] gilt z. B.: $\mu_{\text{Gas}}/\mu_{\text{Fl.}} = 1 - 0{,}038 \cdot (\varepsilon - 1)^2$; nach *LeFevre*[25] $\frac{P_{\text{Fl.}}}{P_{\text{Gas}}} = \frac{\varepsilon}{f(\varepsilon + 2)}$. Für

[19] *T. M. Lowry* und *C. B. Allsopp*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **133**, 26 (1931).

[20] *L. Liese* und *K. Schaum*, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **31**, 217 (1933).

[20a] Unter Benutzung der Angaben von *Kettering*, *Barchewitz*, *Wall*, *Barnes* u. a. errechnet aus vier Absorptionsstellen ($\lambda_{UV} = 0{,}1975$ und $0{,}255\,\mu$; $\lambda_{UR} = 1{,}68$ und $2{,}50\,\mu$) P_{UR}'' sich zu 1,3 ccm.

[21] *A. Piekara*, Acta physic. polon. **6**, 130 (1937).

[22] *F. H. Müller*, Physik. Z. **38**, 283 (1937).

[23] *F. G. Goss*, J. chem. Soc. London **1940**, 752. — Vgl. ferner *W. H. Rodebush* und *D. R. Eddy*, J. chem. Physics **8**, 424 (1940).

[24] *F. H. Müller*, Trans. Faraday Soc. **30**, 729 (1934). — Vgl. auch *K. Higasi*, Chem. Zbl. **1936 I**, 4262.

[25] *C. G. LeFevre* und *R. J. W. LeFevre*, J. chem. Soc. London **1935**, 1747.

verschiedene Lösungsmittel (1, 2) gilt nach *LeFevre* $\frac{P_1'}{P_2'} = \frac{K(\varepsilon_2 + 2)}{\varepsilon_1 + 2}$,[26] vgl. auch [27].

Zur Berechnung von μ aus P gibt es grundsätzlich zwei Wege, nämlich die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von P oder die Bestimmung von P'. Während die erste Methode streng nur auf Gase anwendbar ist und laut *Jenkins*[27] (vgl. *L. Ebert*[4] und *F. H. Müller*[28]) nicht kritiklos auf Lösungen angewendet werden darf (ferner ist z. B. durch Assoziation das P_L für Benzol als Solvens selbst temperaturabhängig), ist die Berechnung von P' aus P und P'' bzw. aus $\mathfrak{P}'$ durch die erwähnte Unsicherheit im Betrag des UR-Gliedes wenig exakt. Eine direkte Bestimmung würde die Kenntnis der Ultrarotfrequenzen oder eine Messung mit UHF-Schwingungen voraussetzen.

Eine Reihe von neueren P_{UR}''-Bestimmungen[27, 29, 30] zeigten, daß der Wert für organische Substanzen 6 bis 10% von R ist, so daß *Sugden*[31] $P_{UR}'' \sim 0{,}1 \cdot R_\infty$ setzt (ältere Faustregel: 15%; vgl. auch *L. Ebert*[4]). *Audsley* und *Goss*[32] berechnen bei aliphatischen KW den Anteil P_{UR}'' pro gebundenes Atom;[32] inwiefern eine Abschätzung von P_{UR}'' aus solchen „Inkrementen“[33] möglich wäre, soll hier nicht untersucht werden; immerhin sei darauf hingewiesen, daß z. B. bei größeren Molekülen innere Schwingungskompensationen dabei unberücksichtigt bleiben, denn *Cartwright* und *Errera*[29] finden aus UR-Messungen z. B. für Paraffinöl $P_{UR}'' = 0$. Tabelle 2 zeigt die großen Unsicherheiten in der heutigen Kenntnis der P_{UR}''-Werte (vgl. auch *L. Ebert*[34] und [30]!).

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Ultrarotglieder P_{UR}''	Versuch einer Abschätzung aus Inkrementen[32, 33]
Benzol	0,55,[29] 1,5,[2] 1,3,[2] 1,4—1,9,[31] 1,4 *(Ebert)*	1,7
Hexan	0,26,[29] 0,6,[2] 0,65,[30] 0,6 (*Smyth & Morgan*)	0,52
Heptan	1,[2] 1,1,[35] 0,88,[2, 30] 2,54	0,60
CCl_4	1,2,[29] 3,0[30]	2,44
CS_2	2,3,[29] 2,5, 4,1,[31] 0,9[30]	—

[26] *R. J. W. LeFevre*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 316 (1935); vgl. ferner: *F. G. Goss* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1937**, 1915; **1940**, 752, 752, 888; **1941**, 864; **1942**, 358.

[27] *H. O. Jenkins*, Trans. Faraday Soc. **30**, 739 (1934).

[28] Vgl. auch *F. H. Müller*, Physik. Z. **35**, 346 (1934).

[29] *C. H. Cartwright* und *J. Errera*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **154**, 138 (1936).

[30] *C. P. Smyth*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2051 (1929). — Vgl. auch *G. Briegleb*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 276 (1932).

Zusammenfassung.

Es wurde die Ableitung und Anwendung einer neuen Extrapolationsformel für die Berechnung der Molpolarisation und Molrefraktion aufgezeigt. Die Konstanten einiger Lösungsmittel zur Berechnung von P wurden mitgeteilt; im Falle des Benzols konnte rechnerisch auch der Betrag des UR-Gliedes abgeschätzt werden. Darüber hinaus wurde der derzeitige Stand und die Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Dipolmoments aus DK-Messungen erwähnt. Die Untersuchungen zwecks weiteren Aussagen über die Größe μ und P_{UR}'' werden fortgesetzt.

Nachsatz: Vorliegende Arbeit nahm die Gültigkeit der *Debye*schen Beziehung — wie sie für Gase gilt — auch für verdünnte Lösungen an[36] und beschäftigt sich nicht mit Folgerungen, die sich aus einer Nichtanwendbarkeit derselben auf Lösungen ergeben. Andererseits soll nochmals erwähnt werden, daß schon die vielfach beobachtete Ungleichung $P_{\text{Gas}} > P_{Fl}$ zeigt, daß die *Debye*sche Formel nicht das gesuchte „praktische" Grenzgesetz darstellen kann.[37]

Zum Schluß danken wir Herrn Univ.-Prof. Dr. *O. Kratky* für besonderes Interesse an dieser Arbeit.

---

[31] *S. Sugden*, Trans. Faraday Soc. **30**, 734 (1934).
[32] *A. Audsley* und *F. G. Goss*, J. chem. Soc. London **1941**, 864.
[33] C: 0,04; H: 0,02; CH_2: 0,08; Cl, Br, J in R—X: 4,1, 5,0, 3,4; ⬡: 1,7
[34] *L. Ebert*, Z. physik. Chem. **113**, 1 (1924).
[35] *C. P. Smyth*, J. chem. Physics **1**, 247 (1933).
[36] Vgl. *H. Rolinski*, Physik. Z. **29**, 658 (1928).
[37] Vgl. *W. Hückel*, Z. Naturforsch. **3b**, 140 (1948).

Die Indikatoreigenschaften des vicinalen m-Xylenolphthaleins (3′,5′,3″,5″-Tetramethylphenolphthalein).

Von
B. Glöckner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(*Eingelangt am 13. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Jan. 1949.*)

Die Bildung von 3′,5′,3″,5″-Tetramethylphenolphthalein aus vic. m-Xylenol und Phthalsäureanhydrid wird von *A. Thiel* und *L. Jungfer*[1] kurz erwähnt. Es wird darauf hingewiesen, daß das Studium dieser Verbindung Gegenstand einer späteren Arbeit werden soll. Ich konnte jedoch trotz eingehendster Durchsicht der Literatur keine diesbezügliche Abhandlung vorfinden, weshalb ich ein von *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*[2] hergestelltes vic. m-Xylenolphthalein einer Untersuchung in bezug auf seine Indikatoreigenschaften unterzog. Zur Verwendung gelangte ein analysenreines Präparat mit einem Schmelzpunkt von 256°. Die Arbeit führte zu folgendem Ergebnis:

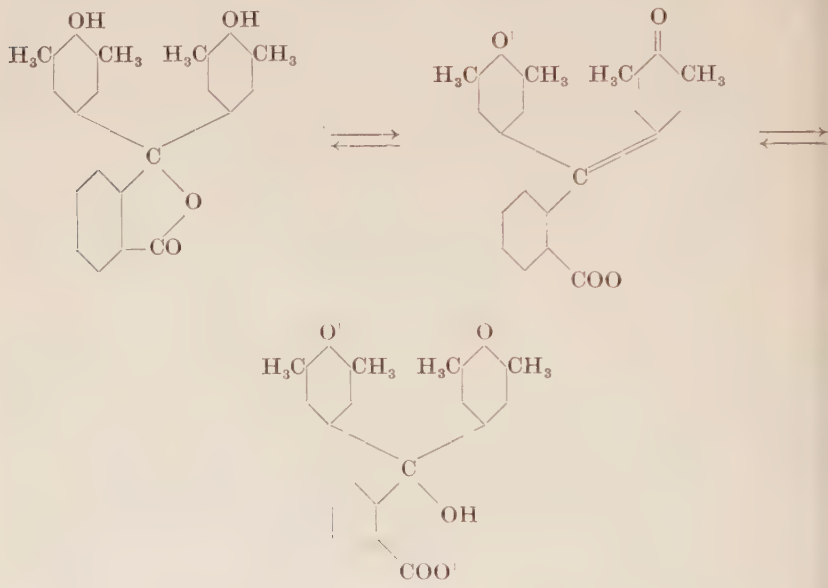
Der Farbenumschlag vollzieht sich vom farblos nach violett bei einem p_H-Wert, der größer ist als 8,5. Der kolorimetrisch feststellbare Umschlagsintervall erstreckt sich vom p_H 8,6 bis 9,9. Der Titrierexponent liegt für 6 Tropfen einer 0,1%igen alkohol. Lösung auf 100 ccm Flüssigkeit bei p_H 9,2. Die Farbe stellt bei dieser $[H^+]$ bereits ein sehr deutlich erkennbares Violett dar. Gegen Lauge ist die Verbindung nicht beständig. Es tritt nach längerer Einwirkungsdauer Aufhellung der Farbe ein.

Die kolorimetrische Messung des merichinoiden Anteiles bei verschiedenen p_H-Werten zwischen 8,5 und 9,9 ergab, wenn man die höchste

[1] Z. anorg. allg. Chem. **178**, 49 (1929).

[2] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Spaltungen mit Diazoniumverbindungen, 2. Mitteilung. Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

Farbintensität mit 100% und die Farblosigkeit mit 0% chinoid bezeichnet, die in der Tabelle 1 angeführten Werte. Diese sind jedoch nur als Verhältniszahlen zu betrachten, da ein Zustand, in welchem die gesamte vorhandene Indikatormenge in merichinoider Form vorliegt, infolge Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen carbinoloider und chinoider Form, nicht erreichbar ist.



Auf die Bildung eines Gleichgewichtes weist die Tatsache hin, daß bei Anwendung einer größeren Indikatormenge eine vollkommene Entfärbung auch durch starke Lauge nicht eintritt. Das Abblassen geht im Vergleich zu Phenolphthalein äußerst langsam vor sich, so daß eine 10%ige Natronlauge, die 0,3 ccm 0,1%ige Indikatorlösung enthielt, auch noch nach 10 Tagen eine deutlich violette Farbe aufwies. Ich verfolgte deshalb den weiteren Verlauf der Reaktion in diesem Gebiete nicht. Eine mit derselben Menge Phenolphthalein versetzte gleichstarke Lauge zeigte schon nach zirka 30 Sek. Farblosigkeit.

Wenn man nun die Prozente chinoide Form in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration in ein Koordinatensystem einträgt, so erhält man in graphischer Darstellung die Eigenschaften des Indikators in Form einer Kurve, die *A. Thiel*[3] als „Charakteristik" bezeichnet (Abb. 1).

[3] Über die Indikatoreigenschaften der Phthaleine und über die Verwendung der Säurestufenmethode zu klinischen Zwecken. S.-B. med. naturwiss. Ges., Münster i. W., Bonn, 1913.

Tabelle 1.

p_H	Puffer: Borat 19,1 g Borax/L (ccm)	Puffer: HCl 0,1 n (ccm)	Puffer: NaOH 0,1 n (ccm)	Farbe nach ca. 10 Min.	% chinoide Form
8,5	65,0	35,0	—	farblos	0
8,6	67,5	32,5	—	violetter Stich	3
8,8	75,0	25,0	—	schwach violett	16
9,0	85,0	15,0	—	deutlich violett	35
9,2	96,3	3,7	—	Farb-	55
9,4	87,0	—	13,0	ver-	75
9,6	74,0	—	26,0	tie-	92
9,8	65,0	—	35,0	fung	98
9,9	62,0	—	38,0	höchste Farbintensität erreicht	100

Der verhältnismäßig enge Bereich, in dem die Hauptfarbänderung vor sich geht, erstreckt sich nur über 1,3 Zehnerpotenzen der $[H^{\cdot}]$ und spricht für die Brauchbarkeit dieses Indikators. Einen gewissen Nachteil stellt jedoch, im Gegensatz zum vic. o-Xylenolphthalein, seine Unbeständigkeit gegen Lauge dar. Nach *W. Czány*[4] ist die Alkalibeständigkeit des letzteren auf die sterische Hinderung der Bildung der karbinoloiden Form durch die o-Stellung der Methylengruppen bedingt.

Die Verbindung zeigt, ebenso wie *A. Thiel*[5] bei anderen Phthaleinen fand, Zweifarbigkeit. Diese läßt sich sehr deutlich in alkohol. Lösung durch vorsichtigen Zusatz sehr verd. Lauge beobachten, wobei zuerst ein Farbumschlag nach Gelb erfolgt, der sich auf weiteren Laugezusatz über Gelbgrün, Schmutziggrün, Rot, nach Violett erstreckt.

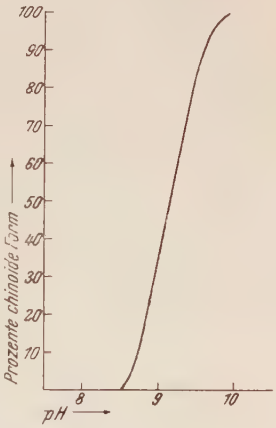


Abb. 1.

Das vic. m-Xylenolphthalein eignet sich ausgezeichnet zur Bestimmung schwacher Säuren, wie aus den weiter unten folgenden Titrationsbeispielen klar ersichtlich ist. Selbstverständlich ist es auch bei der Titration starker Säuren verwendbar.

Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung der p_H-Werte wurden Standardpufferlösungen nach *Sörensen* verwendet, deren Überprüfung mit Hilfe eines Präzisions-Ionometers nach *Lautenschläger* geschah. Gemessen wurde mit einer Platin-Wasserstoff-Elektrode, bezogen auf eine gesättigte Kalomelelektrode.

[4] Z. Elektrochem. **27**, 64 (1929).
[5] Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 351—356 (1931).

Der merichinoide Anteil bei verschiedenen p_H-Werten wurde kolorimetrisch bestimmt. Als Bezugslösung, die für jede Bestimmung frisch hergestellt wurde, um einen Fehler durch Abblassen möglichst zu vermeiden, diente 0,1 n NaOH, die auf 100 ccm 0,3 ccm 0,1%ige alkohol. Indikatorlösung enthielt. Dieselbe Menge Indikator wurde der zu vergleichenden Pufferlösung zugesetzt.

Tabelle 2. Titrationsbeispiele.

Säure	Angewendete Menge	Gefunden	Verbrauchte ccm 0,1 n KOH
	g		
Salicylsäure	0,3410	0,3408	24,70
Benzoesäure	0,4514	0,4520	37,05
Essigsäure	0,2925	0,2922	49,81

Die Indikatorkonzentration betrug 6 Tropfen 0,1%ige alkohol. Lösung auf 100 ccm Flüssigkeit. Titriert wurde bis zur deutlichen Violettfärbung.

Konstitution und Indikatoreigenschaften.

(1. Mitteilung.)

Von
B. Glöckner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Jan. 1949.)

Über die systematische Erforschung des Einflusses verschiedener Substituenten auf die rein indikatormäßigen Eigenschaften einer chemischen Verbindung, wie Änderung der Breite und Verschiebung des Umschlagsintervalles, liegen bisher noch keine wesentlichen Arbeiten vor. Ein Grund hierfür mag wohl der sein, daß man bisher mit einem kleinen Bruchteil der nahezu verwirrenden Vielzahl der vorgeschlagenen, mehr oder minder geeigneten Indikatoren praktisch das Auslangen gefunden hat. Lediglich *A. Thiel*[1] machte im eingangs erwähnten Zusammenhange einige interessante Beobachtungen am mono-, di-, tri- und tetrachlorierten Phenolphthalein.

Es wäre nun sicher interessant, auch diese Zusammenhänge zu erforschen, um mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse Indikatoren für ganz bestimmte Zwecke darstellen zu können, denn die Eigenschaften, die man von einem Indikator verlangt, sind je nach seinem Verwendungszweck grundverschieden. So braucht man für Affinitätsmessungen, wobei es sich um kolorimetrische Vergleiche handelt, mehrfarbige Indikatoren, deren Farbänderung sich über einen möglichst breiten Umschlagsbereich erstreckt, wogegen für titrimetrische Zwecke gerade das Gegenteil erforderlich ist.

Ich nehme nun an, daß es durch ein eingehendes Studium möglich sein müßte, für maßanalytische Zwecke eine sich über den ganzen p_H-Bereich erstreckende Reihe von Indikatoren mit sehr raschen Farb-

[1] Z. physik. Chem. **100**, 479 (1922).

änderungen herzustellen, auf deren Wert schon *E. Salm*[2] in einer seiner Arbeiten hingewiesen hat. Würde man dann noch durch Einführung stark auxochromer Gruppen in das Molekül eine Farbvertiefung und eine Erhöhung der Farbintensität herbeiführen, so brauchte nur eine sehr geringe Menge des Farbstoffes zur Anwendung gelangen. Dadurch würden Übergangsfarben, die bei größeren Indikatormengen oft störend wirken, weitgehend ausgeschaltet. Diese Übergangsfarben vermöchten dann nur mehr mit einer Intensität aufzutreten, die für das menschliche Auge kaum oder überhaupt nicht mehr wahrnehmbar wäre. Dadurch käme man in die wünschenswerte Lage, bis zu wohldefinierten p_H-Werten titrieren zu können, wobei auch hydrolytische Erscheinungen keine wesentlichen Fehler mehr verursachen könnten.

Nach diesen Überlegungen ist zu erwarten, daß sich daraus bedeutende Verbesserungen in der Genauigkeit der azidimetrischen und alkalimetrischen Bestimmungsmethoden ergeben und neue Möglichkeiten in bezug auf die Titration sehr schwacher Säuren und Basen geschaffen werden könnten.

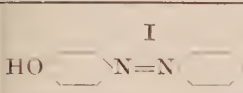
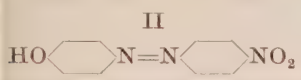
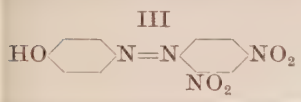
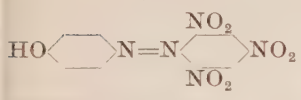
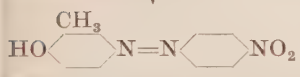
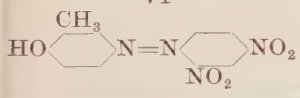
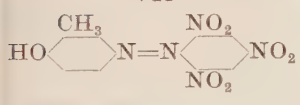
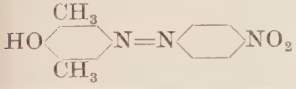
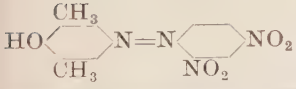
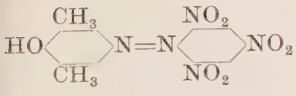
In der vorliegenden Arbeit habe ich zum Gegenstand meines Studiums folgende Reihe von Verbindungen gewählt, die sich vom p-Oxyazobenzol ableiten: 4-Oxyazobenzol (I), 4′-Nitro-4-oxyazobenzol (II), 4′,6′-Dinitro-4-oxyazobenzol (III), 2′,4′,6′-Trinitro-4-oxyazobenzol (IV), 4′-Nitro-3-methyl-4-oxyazobenzol (V), 4′,6′-Dinitro-3-methyl-4-oxyazobenzol (VI), 2′,4′,6′-Trinitro-3-methyl-4-oxyazobenzol (VII), 4′-Nitro-3,5-dimethyl-4-oxyazobenzol (VIII), 4′,6′-Dinitro-3,5-dimethyl-4-oxyazobenzol (IX) und 2′,4′,6′-Trinitro-3,5-dimethyl-4-oxyazobenzol (X).

Die aus nachstehender Tabelle 1 und aus den durch kolorimetrische Messungen ermittelten Charakteristiken (Abb. 1) resultierenden Ergebnisse gewähren vielleicht schon einen kleinen Einblick in die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Indikatoreigenschaft, obwohl sie noch keinesfalls Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben können.

Während 4-Oxyazobenzol, das ungefähr zwischen p_H 6 bis 10 von einem hellen Gelb in ein etwas dunkleres Gelb übergeht, als Indikator noch völlig unbrauchbar ist, zeigt das 4′-Nitro-4-oxyazobenzol bereits einen deutlichen Farbenumschlag von Gelb nach Orangerot. Auf die Breite des Umschlagsintervalles üben die Nitrogruppen in den untersuchten Verbindungen keinen nennenswerten Einfluß aus. Die Farbtiefe der ionoiden Form nimmt, wie zu erwarten ist, mit der Einführung von NO_2-Gruppen in den nichtchinoiden Ring mit jeder Gruppe wesentlich zu. Jedoch zeigen die alkohol. Lösungen sämtlicher angeführter Substanzen und auch die sauren oder nichtionoiden Formen keine besonderen Farbunterschiede. Eine wesentliche Verschiebung des Um-

[2] Z. physik. Chem. **57**, 471 (1907).

Tabelle 1.

Verbindung	Farbumschlag	Kolorimetrisch beobachtbarer Umschlagsbereich (p_H)	Absorption der sauren Form in %	Absorption der alkal. Form in %
I 	hellgelb dunkelgelb	zirka 6—10	4,0	8,5
II 	gelb orangerot	7,0—8,8	4,5	19,0
III 	gelb rot	6,4—8,2	5,0	33,5
IV 	gelb rotviolett	5,3—7,8	4,5	42,5
V 	gelb rot	6,8—8,8	4,5	30,0
VI 	gelb rotviolett	6,6—8,8	5,0	49,0
VII 	gelb blauviolett	5,3—7,5	5,5	52,0
VIII 	gelb rot	6,6—9,0	5,0	42,0
IX 	gelb violettblau	7,8—9,2	5,5	54,0
X 	gelb blauviolett	5,3—7,0	5,5	56,0

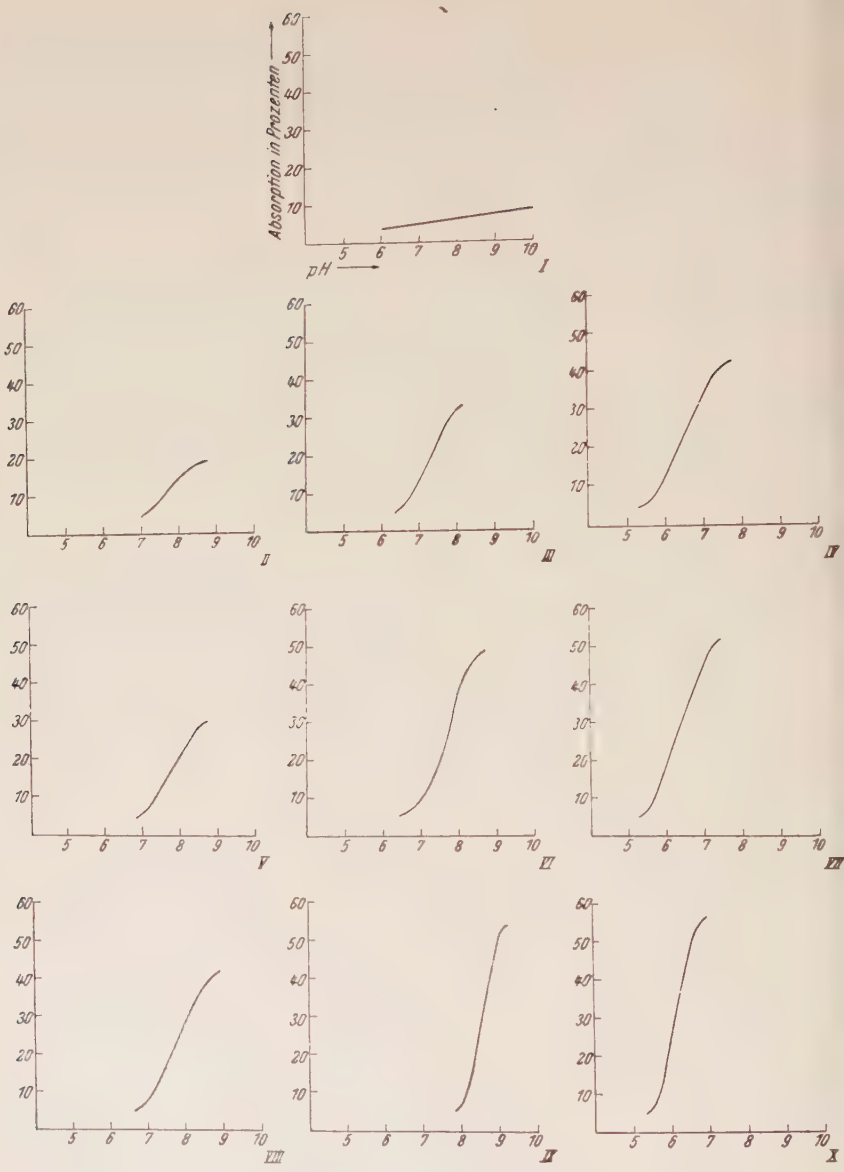


Abb. 1.

schlagsbereiches tritt bei Einführung einer zweiten NO_2-Gruppe nich
ein, doch bewirkt eine dritte NO_2-Gruppe eine Verschiebung des Um
schlages nach der sauren Seite um mehr als eine Zehnerpotenz der [H·]

Durch Einführung einer Methylgruppe in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl wird bei den Mono-, Di- und Trinitrokörpern nur eine merklich bathochrome Wirkung ausgelöst. Eine zweite CH_3-Gruppe in o-Stellung zum Hydroxyl bewirkt jedoch außerdem bei den Di- und Trinitroverbindungen eine Einengung des Umschlagsgebietes um ungefähr eine Zehnerpotenz der [H·].

Ein Vergleich der in dieser Arbeit nicht angeführten, in o-Stellung zum Hydroxyl gekuppelten Körper mit ihren paragekuppelten Isomeren zeigt, daß die letzteren ein wesentlich engeres Umschlagsintervall besitzen als die ersteren. Eine intensivere Farbe besitzen jedoch die in o-Stellung gekuppelten Produkte.

Die für titrimetrische Zwecke maßgebende Hauptfarbänderung vollzieht sich bei den untersuchten Verbindungen, wie aus den Charakteristiken ersichtlich ist, in einem verhältnismäßig engen Bereich der [H·]. Diese Tatsache und die leicht beobachtbare starke Farbänderung läßt die Körper als Indikatoren brauchbar erscheinen.

Über die praktische Verwendbarkeit wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgte:
I aus diazotiertem Anilin und Phenol (*G. Oddo* und *E. Puxeddu*[3]).
II aus diazotiertem p-Nitroanilin und Phenol (*Meldola*[4]).
III aus diazotiertem 2,4-Dinitroanilin und Phenol (*Noelting*[5]).
IV nach *H. A. J. Schoutissen*.[6]
V nach *Bamberger*.[7]
VI wie III aus diazotiertem 2,4-Dinitroanilin und o-Kresol.

Die bisher noch nicht bekannten Substanzen wurden folgendermaßen hergestellt:

VII nach einer Methode von *Misslin*[8] durch Kuppeln von diazotiertem Trinitroanilin mit o-Kresol. Rotbraune Täfelchen aus Eisessig. Schmp. 195 bis 196°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Toluol und Aceton.

$C_{13}H_8O_7N_5$. Ber. N 20,18. Gef. N 19,61.

VIII wie II aus diazotiertem p-Nitroanilin und vic. o-Xylenol. Orangerote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 173°.

IX wie III aus diazotiertem 2,4-Dinitroanilin und vic. o-Xylenol. Orangefarbene Nadeln aus Eisessig oder Toluol. Schmp. 218°.

---

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2755 (1905).
[4] J. chem. Soc. London **47**, 658 (1885).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2998 (1887).
[6] J. Amer. chem. Soc. **55**, 4531 (1933).
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 846, 847 (1895).
[8] Helv. chim. Acta **3**, 626 (1920); Chem. Zbl. **1921 I**, 22.

X wie VII durch Kuppeln von diazotiertem Trinitroanilin mit vic. o-Xylenol. Orangerote, verfilzte Nadeln aus Eisessig. Schmp. 218 bis 219°. Bei 180° beginnt sich die Substanz dunkler zu färben. Löslich in Eisessig, Alkohol, Toluol und Aceton.

$C_{14}H_{11}O_7N_5$. Ber. N 19,40. Gef. N 18,88.

Die kolorimetrischen Messungen wurden mit Hilfe eines lichtelektrischen Kolorimeters nach Dr. *B. Lange* durchgeführt. Als Vergleichslösung (0% Absorption) diente reines Wasser. Die verwendete Indikatormenge auf 50 ccm Lösung betrug jeweils 0,2 ccm einer 0,1%igen Farbstofflösung in 95%igem Alkohol. Für die Messungen wurden Standard-Pufferlösungen nach *Sörensen* verwendet.

Synthese des d-Pseudoconhydrins.

Von

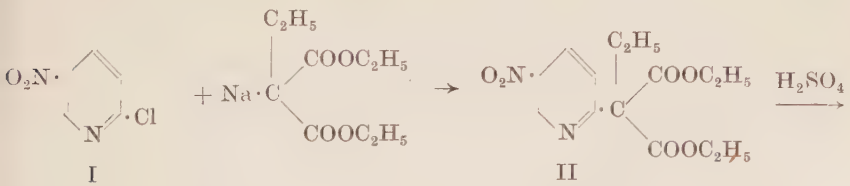
W. Gruber und **K. Schlögl.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(*Eingelangt am 21. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.*)

Das d-Pseudoconhydrin kommt neben den vier anderen Alkaloiden Coniin, γ-Conicein, Conhydrin und N-Methylconiin im Fleckschierling (Conium maculatum) vor. Es wurde im Jahre 1891 bei *E. Merck*[1] entdeckt, doch gelang es erst *K. Löffler*,[2] ein reines Produkt darzustellen. Dieser erkannte auch, daß es sich um ein hydroxylhaltiges Coniin handelte, jedoch konnten erst *E. Späth* und Mitarbeiter[3,4] die Stellung der Hydroxylgruppe am C-Atom 5 des Piperidinkernes durch Abbau nach *Hofmann* festlegen, so daß also dem Pseudoconhydrin die Konstitution eines 2-Propyl-5-oxypiperidins zukommt. Die natürliche Base hat ein optisches Drehvermögen von $[\alpha]_D = +10{,}98°$.

Von den fünf Schierlingsalkaloiden waren alle bis auf das Pseudoconhydrin bereits synthetisch dargestellt worden; selbstverständlich gab es auch im Falle dieses Alkaloids Versuche zur Synthese,[5] doch führte keine davon zum gewünschten Endziel. Auch in unserem Falle mußten verschiedene Wege ausprobiert werden, bis schließlich der im folgenden skizzierte Weg den Erfolg brachte:



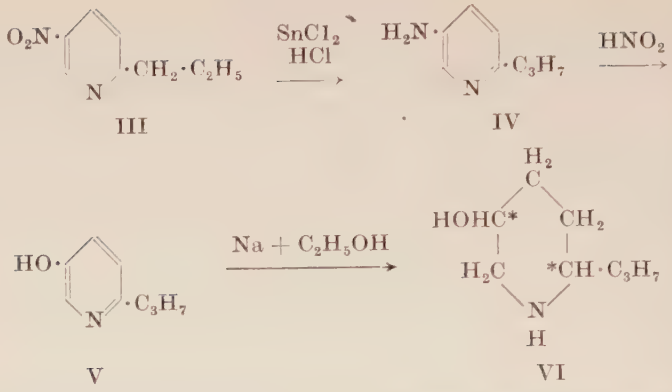
[1] *Ladenburg, Adam*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 167 (1891).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 116, 960 (1909).

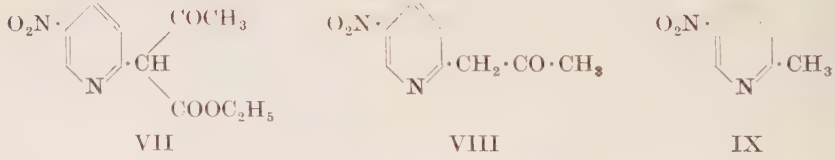
[3] *E. Späth, F. Kuffner* und *L. Ensfellner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 591 (1933).

[4] *E. Späth* und *R. Lorenz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 599 (1941).

[5] *H. Holzen*, Dissertation Wien, 1934.



Als Ausgangsmaterial diente uns also 2-Chlor-5-nitropyridin (I),[6] in welchem das Cl-Atom sehr beweglich und daher zu zahlreichen Umsetzungen fähig ist.[7] Wir versuchten zuerst diese Substanz mit Natracetessigester in verschiedenen Lösungsmitteln zu kondensieren, wobei stets starke Verharzung eintrat und nur immer wieder Ausgangsmaterial aus der Reaktionsmischung zurückkam. Erst als wir das 2-Chlor-5-nitropyridin mit festem Natracetessigester ohne Lösungsmittel zusammenschmolzen, gelang es in mäßigen Ausbeuten den pyridylsubstituierten Acetessigester VII zu fassen. Es war jedoch unmöglich, durch Spaltung zum Keton VIII zu kommen, da sowohl beim Erhitzen mit verd. Säuren, als auch beim Erhitzen mit Wasser im Bombenrohr nach *Meerwein*[8] stets das 5-Nitropicolin IX resultierte, das von *Plazek*[9] in äußerst schlechten Ausbeuten durch direkte Nitrierung von Picolin erhalten wurde.



Erst die Verwendung von festem Natrium-äthylmalonester als Partne führte in befriedigenden Ausbeuten zum substituierten Malonester II

[6] Für die kostenlose Überlassung von 2-Chlor-5-nitropyridin sind wi Herrn Dr. *Leo J. Stevens* von den *Smith, Kline & French* Labs., Philadelphi (Pa.), zu größtem Dank verpflichtet.

[7] *O. Bremer*, Liebigs Ann. Chem. **518**, 274 (1935); **521**, 286 (1936). — *A. Mangini*, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2], **8**, I, 427; Chem. Zbl. **1938 I** 2182. — *A. Mangini* und *B. Frenguelli*, Gazz. chim. ital. **69**, 86 (1939) Chem. Zbl. **1939 II**, 2781.

[8] *H. Meerwein*, Liebigs Ann. Chem. **398**, 249 (1913).

[9] *E. Plazek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 577 (1939).

ller sich durch Verseifung mit verd. Säure unter gleichzeitiger Decarboxyierung in das 2-Propyl-5-nitropyridin III überführen ließ. Überraschenderweise war diese Verbindung ein Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war, obwohl das 5-Nitropyridin als auch das 5-Nitropicolin feste Substanzen sind (Schmp. 41°, bzw. 112°). Überhaupt war hier als auch bei anderen α-Propylpyridinen zu bemerken, daß die Propylverbindungen einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt aufweisen als die Methyl- und Äthylhomologen.

Vom 2-Propyl-5-nitropyridin III bis zum 2-Propyl-5-oxypyridin V war der Weg klar vorgezeichnet. Reduktion mit Zinn-(2)-chlorid und Salzsäure und Verkochen des Diazoniumsalzes des Amins IV ergab in ausgezeichneter Ausbeute das Pyridon V.

Die Reduktion des Pyridinderivates V zum *rac.* Pseudoconhydrin VI wurde zuerst mit Platinoxyd nach *Adams* in Eisessig versucht; die Wasserstoffaufnahme ging aber nur sehr träge vor sich, so daß wir die Reduktion mit Natrium in absol. Äthanol vorzogen, die fast quantitativ verlief und ein sehr reines Produkt lieferte. Entsprechend der zwei asymmetrischen C-Atome in dieser Verbindung mußten zwei Racemate erwartet werden, die auch erhalten wurden, wie die weitere Aufarbeitung zeigte. Durch wiederholtes Umlösen aus wasserfreiem Benzol und nachfolgender Destillation im Vakuum bei 0,005 Torr konnte das höherschmelzende Racemat vom Schmp. 92 bis 93° rein erhalten werden. Zur Spaltung des Racemats in seine optischen Antipoden haben wir Dinitro-diphensäure verwendet, die mit Erfolg zur Spaltung von *rac.* Alkaloiden schon öfters herangezogen wurde.[10] Doch zeigte sich, daß, wie die meisten anderen Salze, auch das Dinitro-diphenat des Pseudoconhydrins wenig kristallisationsfreudig und in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich war. Wie aus Versuchen mit natürlichem d-Pseudoconhydrin hervorging, war es notwendig, daß die verwendete d-Dinitrodiphensäure reinst war, da nur dann eine Kristallisation aus absol. Äthanol befriedigend verlief. Auf diese Weise gelang es durch Versetzen des Racemats mit der für das neutrale Salz berechneten Menge von d-Dinitrodiphensäure in wenig absol. Äthanol das d-Dinitrodiphenat des d-Pseudoconhydrins zu erhalten, das durch Umlösen aus absol. Alkohol und Auskochen mit Alkohol-Äther gereinigt wurde. Das so erhaltene Salz erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem aus natürlichem d-Pseudoconhydrin erhaltenen als ident. Durch Zersetzen mit verd. Salzsäure wurde die Base in das Chlorhydrat übergeführt und daraus nach alkalischer Extraktion diese selbst gewonnen. Nach Destillation im Vakuum war sie bereits rein, zeigte den richtigen

[10] *E. Späth* und *Friederike Kesztler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2725 (1936). — *F. Galinovsky* und *Hilde Mulley*, Mh. Chem. **79**, 426 (1948).

Schmelzpunkt und erwies sich durch Mischschmelzpunkt mit der natürlichen Base, mit der sie auch die gleiche Drehung zeigte, als ident.

Experimenteller Teil.

2-(5-Nitropyridyl)-acetessigsäureäthylester (VII). 2,5 g 2-Chlor-5-nitropyridin (I) und 2,4 g fester Natracetessigester (aus Acetessigester und metall. Na in absol. Benzol) wurden innig vermischt und im Metallbad vorsichtig erhitzt. Bei 110° Badtemp. trat heftige Reaktion ein, wobei sich die Masse braun färbte. Hierauf wurde noch während 45 Min. auf 140° erhitzt, die Schmelze erkalten lassen, mit Wasser versetzt und mit Äther erschöpft. Der verbleibende Abdampfrückstand wurde bei 0,005 Torr fraktioniert. Nach einem aus den Ausgangsmaterialien bestehenden Vorlauf bis 120° Luftbadtemp. ging ein rötliches Öl über, das nochmals destilliert wurde. Es wog 0,8 g, löste sich mit blutroter Farbe in verd. NaOH und zeigte dunkelbraune Reaktion mit Eisen-(III)-chlorid. Ausbeute: 22% d. Th. Da das Pikrat nicht zu erhalten war, stellten wir zu seiner Charakterisierung ein p-Nitrophenylhydrazon aus 60%iger Essigsäure her, das sich auch durch wiederholtes Umlösen nicht reinigen ließ und bei 180 bis 220° unter Zersetzung schmolz. Deswegen haben wir das Öl analysiert.

$C_{11}H_{12}O_5N_2$. Ber. OC_2H_5 17,80. Gef. OC_2H_5 18,24.

2-Methyl-5-nitropyridin (IX). a) Ketonspaltung mit verd. Schwefelsäure: 0,7 g des oben erhaltenen Öles wurden mit 12 ccm 10%iger H_2SO_4 5 Stunden am Wasserbad erhitzt, wobei CO_2-Entwicklung zu beobachten war. Nach dem Erkalten wurde sauer ausgeäthert, hierauf die Wasserschicht mit Soda alkalisch gemacht und vom entstandenen Niederschlag abgesaugt. Es waren 300 mg (81% d. Th.), die sich unter 0,005 Torr bei 50 bis 60° Luftbadtemp. sublimieren ließen. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck lag der Schmp. konstant bei 108 bis 110°.

$C_6H_6O_2N_2$. Ber. N 20,28. Gef. N 20,25.

Das Pikrat wurde aus Äther dargestellt und zweimal aus Methanol umgelöst. Schmp. 129 bis 131°, während aus der Literatur[8] für die Base 112° und für ihr Pikrat 132° zu ersehen ist.

b) Ketonspaltung mit Wasser: 0,5 g VII wurden mit 0,25 ccm Wasser im Bombenröhrchen 45 Min. auf 200 bis 220° erhitzt. Der Inhalt wurde alkalisch ausgeäthert, der Rückstand wie oben gereinigt. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 108 bis 110°; keine Depression mit dem Produkt aus a. Zur näheren Charakterisierung haben wir noch durch Kondensation mit Benzaldehyd das 5-Nitrostilbazol dargestellt: 40 mg 5-Nitropicolin (IX) wurden mit 30 mg Benzaldehyd und einem Körnchen geschmolzenem Zinkchlorid im geschlossenen Rohr während 4 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt destillierte nach einem geringen Vorlauf bei 140 bis 150° Luftbadtemp. unter 0,005 Torr und wog 30 mg (48% d. Th.); gelbes Öl, das aus Äther-Petroläther unter Druck in gelben Nadeln anschoß. Schmp. 140 bis 142°.

5-Nitropyridyl-äthyl-malonester (II). 2,00 g Äthylmalonester wurden in 20 ccm absol. Äther gelöst und mit 0,25 g Na solange am Wasserbad erwärmt, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Nun wurde der Äther vertrieben, der Rückstand mit 2,00 g 2-Chlor-5-nitropyridin innig gemischt und im Metallbad erwärmt; bei 100° Badtemp. trat heftig

Reaktion ein, die durch Kühlen gemäßigt wurde. Dabei verfärbte sich der Kolbeninhalt nach dunkelrot; er wurde noch 1 Stunde auf 140 bis 150° erwärmt, nach dem Erkalten in Wasser aufgenommen und mit Äther erschöpft. Der Abdampfrückstand ging nach wenig Vorlauf unter 0,005 Torr bei 120 bis 140° (Luftbad) über und stellte ein zähes, gelbes Öl vor, das zwecks weiterer Reinigung nochmals unter den gleichen Bedingungen im Vak. destilliert wurde. Ausbeute: 1,47 g, das sind 44% d. Th. Die Substanz gibt weder ein Pikrat, noch ein Chlorhydrat, das leicht kristallisiert.

$C_{14}H_{18}O_6N_2$. Ber. OC_2H_5 29,00. Gef. OC_2H_5 29,19.

2-Propyl-5-nitropyridin (III). 0,9 g des Malonesters II wurden mit 6 ccm Schwefelsäure (1 : 1) 4 Stunden im Luftbad auf 110 bis 120° erhitzt. Unter allmählicher Braunfärbung trat starke CO_2-Entwicklung auf; nach dem Erkalten wurde sauer ausgeäthert, dann sodaalkalisch gemacht und mit Äther erschöpft. Der Abdampfrückstand ging im Vak. bei 60 bis 70° Luftbadtemp. über und wog 0,444 g (91% d. Th.); farbloses Öl von nicht unangenehmem Geruch. Die Substanz gibt kein leicht kristallisierendes Pikrat oder Pikrolonat, das aus absol. Äther mit HCl-Gas gefällte Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch und zur Analyse nicht geeignet. Es zersetzt sich bei 120 bis 122° (Vak.-Röhrchen). Für die Analyse haben wir das Platinsalz dargestellt: Die Base wurde in Salzsäure (1 : 1) gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Die blaßorangegelben Nadeln wurden abgesaugt, mit verd. HCl, Alkohol und Äther gewaschen. Schmp. 176 bis 178° (Zers., Vak.-Röhrchen).

$(C_8H_{10}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26,31, C 25,86, H 2,98.
Gef. Pt 26,32, C 26,00, H 3,17.

2-Propyl-5-aminopyridin (IV). 1,26 g III haben wir in 3 ccm konz. HCl gelöst und mit einer Lösung von 5,4 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (3,5 Mole) in 4 ccm konz. Salzsäure langsam versetzt, wobei starke Erwärmung eintrat. Nach einstündigem Stehen am siedenden Wasserbad und Erkalten haben wir mit soviel konz. Natronlauge versetzt, bis auch das Zinnhydroxyd in Lösung gegangen war. Sodann wurde mit Äther erschöpft und das nach dem Abdampfen verbliebene Öl bei 50 bis 60° Luftbadtemp. unter 0,005 Torr destilliert. Ausbeute 1 g (98% d. Th.) eines farblosen, schwach nach Conyrin riechenden Öls. Sein Pikrat haben wir aus Äther dargestellt, das nach öfterem Umlösen aus Methanol konstant bei 163 bis 165° (Vak.-Röhrchen) schmolz.

$C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 46,05, H 4,14. Gef. C 46,25, H 4,26.

2-Propyl-5-oxypyridin (V). 0,90 g Amin IV wurden in 50 ccm n-Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,46 g Natriumnitrit

in 10 ccm Wasser unter Rühren und Eiskühlung diazotiert. Die gelbe Lösung wurde am Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt, mit Natriumhydrogenkarbonat abgestumpft und mit Äther erschöpft. Der Abdampfrückstand ging im Vak. zwischen 100 und 110° über, wobei 0,75 g (83% d. Th.) eines zähen, blaßgelben Öls resultierten, das nach dreimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther den Schmp. 92 bis 94° (Vak.-Röhrchen) zeigte. Die Substanz ergibt mit Eisen-(III)-chlorid intensiv rotbraune Färbung, ist leicht in verd. Lauge löslich und ergibt weder mit Pikrinsäure noch mit Platinchlorwasserstoffsäure aus Äther ein leicht kristallisierendes Salz.

$C_8H_{11}ON$. Ber. C 70,03, H 8,08, N 10,21.

Gef. C 69,85, H 8,04, N 10,37.

2-Propyl-5-oxypiperidin (VI). 0,5 g des Pyridons V wurden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst, bei Siedehitze rasch 2 g metall. Na eingetragen und solange weitererhitzt, bis alles Alkalimetall in Lösung ging, wozu außerdem noch 10 ccm Alkohol nötig waren. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, gegen Kongopapier salzsauer gemacht und der Alkohol bei 10 Torr und 60° Wasserbadtemp. vertrieben; jetzt haben wir mit konz. NaOH stark alkalisch gemacht und im Apparat 16 Stunden mit Äther extrahiert, den Äther verjagt und das verbleibende Öl im Vak. bei 60 bis 80° destilliert, wobei 0,42 g (84% d. Th.) eines sofort erstarrenden Öls übergingen. Diese Substanz gibt keine Reaktion mit Eisen-(III)-chlorid mehr, ist in verd. Säuren sehr leicht löslich, ebenso in Wasser und Methanol; aus Äther kristallisiert sie in feinen, watteähnlichen, verfilzten Nadeln, die auch nach öfterem Umlösen aus Äther den sehr unscharfen Schmp. von 60 bis 80° zeigen. Durch Umlösen aus absol. Benzol konnten wir das höherschmelzende Racemat reindarstellen. Nach sorgfältiger Aufarbeitung der jeweiligen Mutterlaugen erhielten wir so aus 2 g Rematgemisch 0,627 g des bei 92 bis 93° (Vak.-Röhrchen) schmelzenden Racemats. Dieser Schmp. ließ sich auch durch weiteres Umlösen nicht mehr erhöhen. Die Substanz ist hygroskopisch und hält das angezogene Wasser fest, so daß der angegebene Schmp. sofort nach der Destillation im Vak. gemacht werden muß.

$C_8H_{17}ON$. Ber. C 67,07, H 11,96. Gef. C 67,06, H 11,79.

d-Pseudoconhydrin (Racemspaltung). 500 mg Racemat in 2 ccm absol. Äthanol wurden mit 596 mg d-Dinitrodiphensäure in 2 ccm absol. Äthanol versetzt und 24 Stunden bei 0° stehen gelassen. Es hatten sich 300 mg Salz abgeschieden, die nach dem Umlösen aus Äthanol-Äther 150 mg reinstes Salz vom Schmp. 182 bis 184° (Vak.-Röhrchen) ergaben. Der Mischschmp. mit dem Salz des natürlichen d-Pseudoconhydrin lag bei 181 bis 184°.

$(C_8H_{17}ON)_2 \cdot C_{14}H_8O_8N_2$. Ber. C 58,22, H 6,84. Gef. C 58,22, H 7,13.

142 mg dieses Salzes wurden mit 10 ccm n-Salzsäure im Scheidetrichter zersetzt, dreimal mit Äther ausgeschüttelt und zwecks Gewinnung der Base die stark alkalisch gemachte wäßrige Schicht im Apparat mit Äther 20 Stunden extrahiert. Nach der Destillation unter 0,005 Torr bei 70 bis 80° Luftbadtemp. lag der Schmp. schon bei 103 bis 105° und gab mit natürlichem d-Pseudoconhydrin vom Schmp. 103 bis 104,5° keine Depression.

$C_8H_{17}ON$. Ber. C 67,07, H 11,96. Gef. C 66,92, H 11,87.

$[\alpha]_D^{15} = +10{,}3$ ($\alpha = 0{,}34°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 6{,}6$ in abs. Äthanol).

$[\alpha]_D^{15} = +10{,}85$ ($\alpha = 0{,}38°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 7{,}0$ in abs. Äthanol; Vergleichsdrehung).

Eine rasche Bestimmung von Calcium und Magnesium.

Von

H. Flaschka.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit[1] (dortselbst auch weitere Literaturangaben) wurde gezeigt, daß das Calcium über die manganometrische Titration seines Kalium- oder Diammoniumdoppelcyanoferrates (II) gut bestimmbar ist. Magnesium fällt unter den gegebenen Bedingungen ebenfalls, und zwar quantitativ, so daß es vor der Calciumbestimmung zu entfernen ist. Da dies mit 8-Oxychinolin nach *R. Berg* sehr rasch vonstatten geht, ergibt sich durch Kombination beider Verfahren für die Trennung von Calcium und Magnesium ein großer Zeitgewinn, was für eine Anzahl technischer Analysen von Bedeutung ist. Da Mg auf gleiche Art wie Ca bestimmbar ist, kann ein weiterer erheblicher Zeitgewinn erzielt werden, indem man in zwei aliquoten Teilen der Probelösung nebeneinander einmal die Summe Ca + Mg (ausgedrückt als Ca) manganometrisch und zum anderen das Mg über das Oxychinolat bromatometrisch bestimmt. Nach Umrechnung des Mg-Wertes auf Calcium und Subtraktion von der Summe resultiert der Ca-Wert. Für die Bestimmung des Gehaltes beider Bestandteile wird die Zeitdauer von ein bis eineinhalb Stunden nicht überschritten, was nur ein Bruchteil der Zeit ist, die sonst z. B. für die Bestimmung des Calciums als Oxalat allein benötigt wird.

Die Bestimmung des Magnesiums gestaltet sich gegenüber der des Calciums insofern etwas schwieriger, als der Cyanoferratniederschlag in weitaus feinerer Form fällt und schwerer zu filtrieren und zu waschen ist. Nimmt man aber die Fällung in Gegenwart von sehr viel Ammoniumchlorid vor, so werden, wenn nicht mehr als 50 bis 70 mg Magnesium vorliegen, durchaus normale Filtriergeschwindigkeiten erreicht.

[1] *H. Flaschka*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 89 (1949).

Weiters verhält sich der Magnesiumniederschlag bei der Titration anders als der des Calciums. Letzterer löst sich in verdünnter Schwefelsäure sofort auf, während die Magnesiumverbindung nur teilweise in Lösung geht und somit die Titration im trüben Medium begonnen werden muß. Mit fortschreitender Zugabe der Maßlösung tritt aber Klärung ein, die kurz vor dem Endpunkte vollständig wird. Dann sind nur mehr wenige Tropfen vonnöten und der Farbumschlag von grünlichgelb auf goldgelb zeigt das Ende der Titration an. Dieser Umstand ist insofern von Bedeutung, als man gezwungen wird, die Titrationsbedingungen so zu wählen, daß ein eventuelles Ausfallen des schwerlöslichen Kalium-Mangan-cyanoferrats(II) mit Sicherheit vermieden wird.[2] Dies ist durch Arbeiten in genügend verdünnter und stark saurer Lösung unschwer zu erreichen.

Die Anwesenheit von Alkalien ist auf die Bestimmung ohne Einfluß. Barium und Strontium stören. Ferner muß die Lösung frei von oxydierenden Substanzen sein.

Die Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer Analyse ist im nachstehenden gegeben. Sie gilt sowohl für die einzelnen Kationen als auch für die Ermittlung ihrer Summe.

Die schwach saure Probelösung, die nicht mehr als je 50 bis 70 mg Ca bzw. Mg enthalten soll, wird mit konz. Ammoniak tropfenweise bis zum Umschlag von Neutralrot auf Gelb (p_H zirka 8) versetzt. Nun verdünnt man mit soviel 96%igem Alkohol[3] wie Flüssigkeit vorliegt. Zu der nunmehr ungefähr 50%igen alkohol. Lösung gibt man sehr reichliche Mengen festen Ammoniumchlorids zu und erwärmt auf dem Wasserbade auf 50° C (nicht höher). Wenn die Temperatur erreicht ist, nimmt man vom Wasserbade und fällt mit einer möglichst frisch bereiteten Lösung (15 bis 20% in Wasser) von Kaliumcyanoferrat(II), die man unter kräftigem Rühren tropfenweise zugibt. Nach zirka 10 Min. hat sich die Hauptmenge des Niederschlages abgesetzt und man filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4. Gewaschen wird mit warmem 50%igen Alkohol, der etwas Ammonchlorid enthält. Das Waschen wird beendet, wenn ein Tropfen des Filtrats keine Berlinerblaureaktion gibt, was im allgemeinen nach vier- bis fünfmaligem Aufgießen der Fall ist. Nun spült man noch die letzten Alkoholreste mit Aceton aus dem Niederschlag und spritzt diesen mit einem Wasserstrahl von der Filterplatte in einen geräumigen Titrierkolben. Der letzte Substanzrest wird mit verd. Schwefelsäure (1 : 20) vom Filter gelöst und mit reichlich Wasser nachgespült. Durch weitere Zugabe von Wasser wird das Flüssigkeitsvolumen im Titrier-

[2] Vgl. *E. Müller* und *O. Diefenthäler*, Z. anorg. Chem. **67**, 418 (1910).

[3] Die Verwendung von mit Methylalkohol oder Benzin vergälltem Alkohol ist auf die Ergebnisse ohne Einfluß. Dieser Hinweis ist für die Kostenfrestehung von Serienbestimmungen nicht ohne Bedeutung.

kolben auf 350 bis 400 ccm gebracht, mit 10 bis 15 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und titriert.

Bei Anwesenheit von viel Magnesium bleibt, wie schon erwähnt, nach dem Ansäuern eine mehr oder weniger starke Trubung bestehen. In diesem Falle wird die Maßflüssigkeit in solchen Portionen zugegeben, daß jedesmal eine leichte Rotfärbung auftritt. Diese verschwindet alsbald wieder, wobei die Trübung abnimmt. Zuletzt bleibt nur noch eine geringe Opaleszenz bestehen, die durch einige Tropfen Permanganatlösung weggenommen wird, worauf nach wenigen weiteren Tropfen der Farbumschlag erfolgt.

Zur Titration können Maßlösungen verschiedener Normalität verwendet werden (vgl. Beleganalysen). Stärkere Lösungen als n/10 sind wegen des verhältnismäßig hohen Umrechnungsfaktors nicht zu empfehlen.

Die Berechnung der Analyse erfolgt nach:

$$\text{ccm n/10 } MnO_4 \times 4{,}008 = \text{mg Ca}, \qquad \text{(a)}$$

$$\text{ccm n/10 } MnO_4 \times 2{,}432 = \text{mg Mg}. \qquad \text{(b)}$$

Wurde also die Summe von Ca + Mg titriert und nach (a) als Ca berechnet, so ist die Menge des in der Parallelprobe als Oxychinolat bestimmten Magnesiums auf Calcium umzurechnen und von der Summe Ca + Mg abzuziehen. Die Differenz ist der tatsächliche Gehalt an Calcium.

Da für die Calciumbestimmung in der Arbeit von *H. Flaschka* (l. c.) bereits Beleganalysen gegeben sind, beschränken wir uns hier auf die Wiedergabe einiger Resultate für Mg und Ca + Mg.

Die Magnesiumbestimmungen wurden nach obiger Arbeitsvorschrift an verschiedenen Mengen einer Magnesiumchloridlösung bekannten Gehaltes durchgeführt. Sämtliche Proben wurden mit n/10 $KMnO_4$-Lösung titriert.

Tabelle 1.

Nr.	Gegeben mg Mg	Gefunden mg Mg	Differenz in mg	Differenz in %
1	41,05	41,03	— 0,02	— 0,05
2	41,05	40,91	— 0,14	— 0,35
3	32,84	32,68	— 0,16	— 0,50
4	25,00	25,03	+ 0,03	+ 0,12
5	25,00	24,94	— 0,06	— 0,24
6	20,00	19,88	— 0,12	— 0,60
7	16,42	16,70	+ 0,28	+ 1,7
8	16,42	16,32	— 0,10	— 0,61

Die Proben zur Bestimmung der Summe Ca + Mg wurden wie folgt zubereitet: Gemessene Mengen von Calcium- bzw. Magnesiumchloridlösungen bekannten Gehaltes wurden in einen Maßkolben gebracht und auf 100 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden die in Spalte 2 angegebene Anzahl von Kubikzentimetern zur Analyse entnommen. Wie man sieht, wurden die tatsächlich gefundenen Werte noch mit einer ziemlich hohen Zahl multipliziert (meist 20) und dann die Gegenüberstellung mit den Zahlen der Gehalte von 100 ccm vorgenommen. Die in 100 ccm enthaltenen Mengen an Calcium und Magnesium bzw. die Summe beider, ausgedrückt als Ca, sind in Spalte 3, 4 bzw. eingetragen. Spalte 9 zeigt die Normalität der zur Titration verwendeten

Maßlösung. Für je vier an einer Mischung durchgeführte Bestimmungen ist der Mittelwert angegeben.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Verwendete ccm	Gegeben mg Ca	Gegeben mg Mg	Summe Ca + Mg in mg Ca	Gefunden Ca + Mg in mg Ca	Differenz in mg	Differenz in %	Normalität
1a	5	50	328,4	591,2	593,7	+ 2,5	+ 0,42	0,1
b	3				595,3	+ 4,1	+ 0,70	0,1
c	5				587,6	— 3,6	— 0,61	0,1
d	5				595,6	+ 4,4	+ 0,75	0,1
			im Mittel...		593,1	+ 1,9	+ 0,32	
2a	5	100	164,2	370,6	372,6	+ 2,0	+ 0,54	0,025
b	5				372,6	+ 2,0	+ 0,54	0,025
c	5				367,5	— 3,1	— 0,83	0,025
d	5				371,7	+ 1,1	+ 0,29	0,1
			im Mittel...		371,1	+ 0,5	+ 0,13	
3a	10	150	123,2	353,0	353,3	+ 0,3	+ 0,09	0,05
b	10				347,5	— 5,5	— 1,56	0,1
c	5				353,3	+ 0,3	+ 0,09	0,025
d	5				351,9	— 1,1	— 0,31	0,025
			im Mittel...		351,5	— 1,5	— 0,43	
4a	10	200	82,1	335,3	332,1	— 3,2	— 0,96	0,05
b	10				333,5	— 1,8	— 0,54	0,05
c	10				336,1	+ 0,9	+ 0,27	0,1
d	5				337,1	+ 1,9	+ 0,54	0,025
			im Mittel...		334,7	— 0,6	— 0,18	
5a	20	300	41,05	367,7	368,7	+ 1,0	+ 0,27	0,1
b	20				365,5	— 2,2	— 0,60	0,1
c	5				364,5	— 3,2	— 0,87	0,05
d	5				366,7	— 1,2	— 0,33	0,05
			im Mittel...		366,4	— 1,3	— 0,35	

Zusammenfassung.

Calcium oder Magnesium werden aus ammonsalzhaltiger, 50%iger alkohol. Lösung durch Cyanoferrat (II) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Permanganat titriert. Man kann so auch die Summe der Metalle fällen und als Calcium berechnen. Bestimmt man in einem aliquoten Teil der Probe Magnesium durch bromatometrische Titration des Oxychinolates, rechnet die Werte auf Calcium um und zieht von der Summe ab, so ergibt sich der tatsächliche Calciumgehalt. Die Bestimmung ist rasch durchführbar.

Über binäre flüssige Mischungen X.

Ein Mischungskalorimeter für kleine Mengen.

Von

H. Tschamler und **E. Richter.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Jan. 1949.)

Nach den Erfahrungen mit dem früher beschriebenen nichtisothermen Kalorimeter[1] wurde ein neues Gerät gebaut, um 1. mit wesentlich kleineren Substanzmengen — 14 ccm Mischung an Stelle von 40 ccm — auszukommen, 2. die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen in einem Arbeitsgang messen zu können, dabei aber 3. die Meßgenauigkeit bei 25° C möglichst noch zu erhöhen.

Prinzipiell besteht die gesamte Apparatur (Abb. 1) aus einem *beweglichen Teil*, dem das eigentliche Kalorimetergefäß (*K*), das *Beckmann*-Thermometer (*Th*) und der Umhüllungsdewar (*D*) angehören, und einem *festen Teil*, der aus dem Verschlußkonus (*Ko*) des Kalorimetergefäßes mit Rührer (*R*), Zulaufbürette (*B*) und Ventil (*V*) besteht. Um die nötige, auf $\pm 0{,}1°$ gleiche Versuchstemperatur zu gewährleisten, befinden sich sämtliche Teile des Kalorimeters in einem großen Luftthermostaten ($50 \times 90 \times 40$ cm) mit elektrischer, auf $25{,}0° \text{ C} \pm 0{,}3°$ geregelter Wandheizung.

I. Der bewegliche Teil der Apparatur.

a) Das *Kalorimetergefäß (K)* ist ein besonders sorgfältig evakuierter Glasdewar von 17 ccm Fassungsraum. An der Innenseite seiner oberen Öffnung befindet sich ein Normalschliff Nr. 4. In der Mitte des Bodens ist eine zentrierte, genau zylindrische Öffnung ($d \sim 5$ mm). Der obere äußere Rand von *K* trägt zur isolierten Halterung einen Korkring, der seinerseits in einer Messingplatte sitzt, die mit nur wenig Spielraum in einen Korkring paßt, der an der Innenseite des versilberten Umhüllungsdewars mit Sicht-

[1] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).

streifen *(D)* angebracht ist. Die Messingplatte besitzt vier symmetrisch angesetzte zu ihr senkrechte Stifte mit verstellbaren Laschen (*St*), die auf der oberen Kante von *D* aufliegen und es ermöglichen, das sonst frei hängende Gefäß *K* genau senkrecht einzustellen. Erst die Benützung *zweier* Dewargefäße mit einem dazwischenliegenden nicht zu kleinen Luftpolster ermöglicht die genügend sichere Feststellung von Temperatureffekten im Inneren von *K* mit einem Minimum des Wärmeaustausches zwischen Außen und Innen.

b) Der Bereich des *Beckmann-Thermometers Th* beträgt 12°; es ist in 0,05° geteilt, so daß mit Hilfe eines außerhalb des Luftthermostaten befindlichen Fernrohres 0,02° sicher geschätzt werden können. Um Wärmeeffekte durch Strahlung zu vermeiden, wird nur während der Ablesungen eine in entsprechendem Abstand hinter *Th* im Luftthermostat befestigte, bis auf einen schmalen Spalt abgeschirmte Lampe eingeschaltet. Das Hängenbleiben des Fadens von *Th* wird durch einen verschiebbaren Klopfer vermieden. *Th* wurde mit einem amtlich geeichten 0,1°-Thermometer (Bereich: 20,00° C bis 30,00° C) genau verglichen und so eingestellt, daß Temperatureffekte bis zu + oder — 5,5° gemessen werden können.

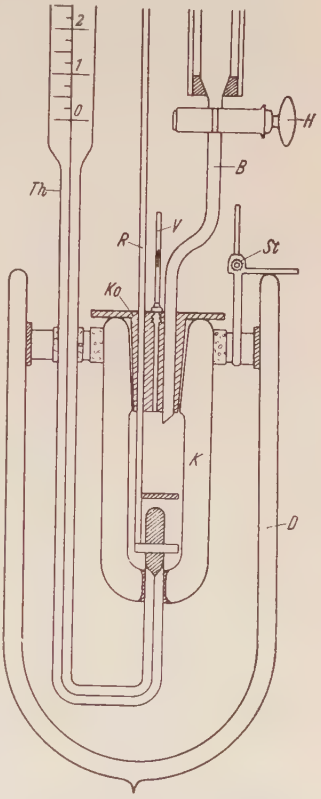


Abb. 1. Das Mischungskalorimeter.

Da *Th* durch die enge obere Öffnung von *K* nicht eingeführt werden konnte, wurde sein unterer Teil U-förmig gebogen und von *unten* durch die Bodenöffnung von *K* so eingesetzt, daß sich die gesamte Hg-Kugel im Inneren von *K* befindet (s. Abb. 1). In dieser Stellung wurde *Th* in *K* mit dem gegen organische Lösungsmittel beständigen amerikanischen „Havard-Zahnzement" eingekittet. Die auch nach Abschmirgeln noch rauhe Oberfläche des Zementes am inneren Boden von *K* wurde mit einem dünnen Film von „Plüssofix" (Fa. *Plüss-Staufer*, Zürich) überzogen. Tagelanges Stehen mit Benzol, Äther und anderen Lösungsmitteln führte weder zum Durchsickern noch zum Aufquellen der Verkittungsstelle. *Th* ist mit einem Korkring in die Messingplatte, die auch *K* trägt, eingeklemmt, zur Entlastung der Einkittstelle.

c) Der bewegliche Teil (Umhüllungsdewar *D* mit *K* und *Th*) steht auf einem in jeder Richtung verstellbaren Tisch, damit 1. er in den festen Teil genau eingesetzt, 2. die entstandene Mischung ohne Verluste oder Veränderung ihrer Konzentration weiterverwendet und 3. die gesamte Apparatur leicht gereinigt werden kann.

II. Der feste Teil der Apparatur.

a) Der *Konus* (*Ko*) aus V_2A-Stahl paßt in den Schliff von *K* und ist durch eine Klammer fix am Luftthermostaten montiert. Seine Länge ist bedingt einerseits durch die sichere Führung des Rührers *R*, anderseits dadurch,

daß auch bei maximaler Füllung (14 ccm) von K bei der höchsten Stellung von R die benetzten Teile von R den Konus nicht berühren dürfen. Ko hat drei Bohrungen: eine für R, eine für die Zulaufbürette B und eine für das einfache Druckausgleichventil V.

b) Der *Rührer* R erfüllt zwei Aufgaben: 1. soll er rasch und wirksam die beiden Komponenten vermischen, 2. trägt er den Heizdraht für die elektrische Bestimmung der spezifischen Wärmen.

Ad 1: Prinzipiell kam nur ein Hubrührer in Frage; R besteht aus einem Glasrohr Gl (Abb. 2), an dessen unterem Ende sich genau senkrecht dazu ein Glasringrührer befindet, der von Th möglichst weit absteht, dabei aber auch noch ein freies Durchströmen der Mischung an der Innenseite von K erlaubt. Dieser Glasringrührer bleibt auch im ungünstigsten Fall — oberste Hubstellung und minimale Füllung (7 ccm) von K — noch in der Flüssigkeit; bei unterster Hubstellung ist der Glasringrührer knapp über dem Boden von K. Weiters ist an Gl ein Platinblechrührer Pt angeschmolzen, und zwar in einer solchen Höhe zum Glasringrührer, daß Pt bei unterster Hubstellung und 7 ccm Flüssigkeit in K *nicht*, jedoch bei oberster Hubstellung und 14 ccm Füllung *noch* eintaucht. Pt hat verschieden große Löcher; sie liegen so, daß 1. direkt über Th kein Loch ist und 2. das größte Loch unter dem Ende des Auslaufrohres der Zulaufbürette ist, damit die einfließende Flüssigkeit nicht durch Pt verspritzt wird, sondern direkt in die in K befindliche Flüssigkeit fließt. Um auch den Bereich zwischen oberster Stellung des Glasringrührers und unterster Stellung des Platinrührers rasch und vollständig zu durchmischen, ist auf dem Glasringrührer ein zarter Glasaufsatz angeschmolzen (s. Abb. 2).

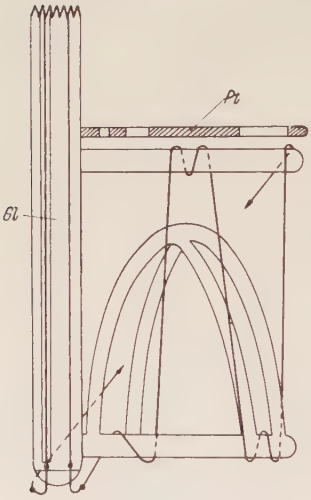


Abb. 2. Der Rührer.

Die Rührgeschwindigkeit ist 2 Hub in 3 Sek., die entwickelte Rührwärme entspricht einer Erwärmung des mit 14 ccm gefüllten Kalorimeters um etwa 0,01° in 3 Min.

Ad 2: Durch das Glasrohr Gl wurden zwei blanke Kupferdrähte ($\varnothing \sim 0{,}6$ mm), einer davon in einer Glaskapillare, geführt; an ihren unteren Enden sind kurze Platinstifte desselben Querschnittes angeschweißt. Diese Stifte führen durch das unten abgeschmolzene Gl in das Innere von K, sind dort abgebogen und breitgeklopft. An diese Enden ist der Konstantan-Heizdraht ($\varnothing \sim 0{,}05$ mm) punktgeschweißt. Die Führung des Heizdrahtes zeigt Abb. 2; zu seiner oberen Befestigung ist unmittelbar unter Pt ein zarter Glasring angeschmolzen. Der Heizdraht ist zirka 17 cm lang; mit 10 Volt werden nach zirka 30 Sek. Heizdauer 14 ccm Füllung ungefähr um 1° erwärmt.

Zur genauen Messung der Heizleistung wurden geeichte Präzisionsinstrumente von Siemens & Halske (Genauigkeit: $\pm$ 0,02 V bei 15 V Endausschlag, bzw. $\pm$ 0,002 A bei 0,300 A Endausschlag) verwendet.

c) Die geeichte *Zulaufbürette* B faßt 8 ccm; 0,02 ccm sind abzulesen, 0,01 ccm unschwer zu schätzen. Der Auslauf von B ist in Ko genau eingepaßt. Das untere Auslaufende ragt zirka 2 mm in das Innere von K und ist von Außen nach Innen abgeschrägt, so daß nach dem Absperren des

Bürettenhahnes H der letzte Tropfen noch abreißt. H wird von außerhalb des Luftthermostaten durch eine einfache Zangenvorrichtung betätigt.

Vorversuche ergaben bald, daß bei Mischungsversuchen auf die *Temperaturgleichheit* der beiden Flüssigkeiten in B und K, und zwar *innerhalb von 0,02°*, das Hauptaugenmerk zu richten war. Hierfür wurde um B ein Glasmantel gelegt, durch den sorgfältig temperiertes Thermostatenwasser gepumpt wird. Eigens angestellte Versuche mit je 7 ccm Flüssigkeit in B und K zeigten, daß bei einer nach zirka 30 Min. Durchpumpzeit vorgenommenen Vermischung kein beobachtbarer Wärmeeffekt mehr auftritt. Um auf alle Fälle sicher zu sein, daß auch in B selbst keine Temperaturunterschiede auftreten, wird sein Inhalt mit Hilfe eines an einem Faden aufgehängten, nach unten konisch verengten, mehrfach durchbohrten Nickelkörpers vorsichtig durchgerührt.

III. Versuchsverlauf.

1. Die Messung der Mischungswärmen.

Um von vornherein die Temperatur der beiden Komponenten möglichst gleich zu machen, wird 1. die Raumtemperatur immer annähernd gleich der Versuchstemperatur gehalten und werden 2. die beiden Flüssigkeiten im Wasserthermostaten vortemperiert. Die Komponente 1 wird hierauf mittels einer Pipette in K eingemessen. Dann wird durch Hinaufschrauben des verstellbaren Tisches der Schliff von K in den Konus genau eingepaßt. Die Zulaufbürette (einschließlich Auslauf!) wird mit der Komponente 2 gefüllt, in den Konus eingesetzt, der Glasmantel um B mit dem Wasserthermostaten verbunden, die Zangenvorrichtung an H angesetzt, der Luftthermostat verschlossen und die Rührung eingeschaltet. Nun wird vorerst 30 Min. die Apparatur sich selbst überlassen, dann werden die Temperaturen der beiden Flüssigkeiten in K und B aufeinander abgestimmt und die Füllhöhe von B notiert. Nach weiteren 30 Min. wird mit den Ablesungen an Th — jede Min. — begonnen. Nach zirka 20 Min. Vorperiode wird gemischt. Jetzt wird jede 15 Sek. Th abgelesen, bis sich die Nachperiode zu erkennen gibt, während der wieder nur jede Min. abgelesen wird. Nun wird noch der genaue Verbrauch der Komponente 2 in B festgestellt.

2. Die Bestimmung der spezifischen Wärmen.

Wird nur mehr die der Rührwärme zuzuschreibende Temperaturänderung beobachtet, kann mit der Messung der spezifischen Wärme begonnen werden. Nach Aufnahme von zirka 20 Min. Vorperiode wird die elektrische Heizung eingeschaltet, gleichzeitig wird mit einer zweiten Stoppuhr die Heizdauer abgestoppt; während des Heizens werden Spannung und Strom, die sich nicht bemerkbar ändern dürfen, notiert. Vom Einschalten der Heizung an und auch noch nach ihrem Ausschalten wird der Stand von Th jede 15 Sek. notiert, bis wieder die Nachperiode deutlich feststellbar ist, während der nur jede Min. durch mindestens 20 Min. abgelesen wird.

Nach Beendigung der Messung wird die Rührung abgestellt, der bewegliche Teil der Apparatur durch Senken des Tisches von dem festen Teil getrennt, die Mischung aus K entleert und die Apparatur gereinigt.

Eine Mischungswärmemessung mit anschließender Bestimmung der spezifischen Wärme dauert durchschnittlich 3 Stunden.

IV. Der Wasserwert w des Kalorimeters.

Dieser wurde für 14 ccm Füllung und 25° C auf folgende Weise bestimmt:

1. Mit KCl p. A. und KNO_3 p. A., deren *Lösungswärmen* in Wasser für die verschiedensten Konzentrationen und Temperaturen genau bekannt sind,

2. *elektrisch*, nach Gl. (2) mit Hilfe von reinen Substanzen, deren c_p^{25} genau bekannt sind, z. B. Benzol, Toluol, CCl_4 usw., und

3. mit Hilfe der bereits bei verschiedenen Konzentrationen genau bestimmten *Mischungswärmen* und *spezifischen Wärmen* des Systems *Chlorex*—Toluol[1] durch Berechnung von w nach Gl. (3) aus der mit der neuen Apparatur gemessenen Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{korr.}}$.

Als Mittelwert aus insgesamt 24 Messungen ergab sich bei 25° C:

$$w = 3{,}78 \text{ cal} \pm 0{,}32.$$

V. Die Berechnung der spezifischen Wärme c_p und der Mischungswärme ΔH.

a) Die spezifische Wärme c_p.

Die durch die elektrische Heizung zugeführte Wärmemenge Q ist gegeben durch

$$Q = \frac{V \cdot A \cdot \text{sec}}{4{,}184} \text{ cal}, \tag{1}$$

und damit berechnet sich c_p nach Gleichung:

$$c_p = \frac{Q - w \cdot \Delta T_{\text{korr.}}}{m \cdot \Delta T_{\text{korr.}}}, \tag{2}$$

wobei w den Wasserwert des Kalorimeters, m die Gramme Mischung und $\Delta T_{\text{korr.}}$ die durch die Wärmemenge Q bedingte, korrigierte Temperaturänderung darstellt. Die Berechnung von $\Delta T_{\text{korr.}}$ erfolgt nach dem von *W. A. Roth*[2] angegebenen mathematischen Näherungsverfahren.

b) Die Mischungswärme ΔH.

ΔH wird nach Gleichung

$$\Delta H = \frac{(m \cdot c_p + w) \cdot \Delta T_{\text{korr. } (M)}}{n_1 + n_2} \tag{3}$$

errechnet, wobei n_1 und n_2 die Molzahlen der Komponenten 1 und 2 bedeuten und $\Delta T_{\text{korr. }(M)}$ den bei der Vermischung auftretenden korrigierten Temperatureffekt darstellt.

VI. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit.

a) Fehlerquellen.

1. Ablesefehler beim Einfüllen der einen Komponente mit der Pipette und Ablesefehler des Flüssigkeitsmeniskus in *B*;
2. Ablesefehler am Volt- und Amperemeter;
3. Ablesefehler des *Th* und
4. der persönliche Fehler des zeitgerechten Stoppens, bzw. Schaltens.

b) Meßgenauigkeit.

Setzt man in Gl. (3) ein: als kleinste ablesbare Temperaturdifferenz 0,02°, einen für organische Flüssigkeiten mittleren Wert $c_p^{25} \simeq 0{,}425$ cal/g, einen mittleren Wert für $m \sim 16{,}3$ g (es wird $d > 1$ angenommen, da für unsere gleichbleibende Komponente *Chlorex* $d_{25}^{25} = 1{,}2141$ ist) und für $(n_1 + n_2)$ im Mittel 0,130, so erhält man eine *mittlere Unsicherheit in ΔH von 1,7 cal/Mol Mischung*, also rund die Hälfte des Wertes, mit dem man bei dem großen Kalorimeter[1] zu rechnen hatte.

VII. Experimentelle Ergebnisse.

Um den ermittelten Wasserwert des Kalorimeters noch auf seine volle Gültigkeit zu überprüfen und gleichzeitig das richtige Funktionieren der Apparatur zu übersehen, haben wir die Mischungswärmen — bei jeweils einer Konzentration und 25° C — für drei Systeme, deren *ΔH*-Werte in der Literatur genau bekannt sind, gemessen (Tabelle 1).

Tabelle 1.

System	x_a	ΔH eigene Messung	ΔC_p	ΔH Literaturwerte
C_6H_6—C_6H_5Cl	0,533	— 3,60	(—)	(20° C) — 3,39[3]
C_6H_6—$C_6H_5CH_3$.....	0,474	+ 19,02	0	(16° C) + 19,00[4]
				(20° C) + 18,9[5]
CCl_4—C_6H_6.....	0,764	+ 19,00	(+)	(20° C) + 17,3[6]
				(30° C) + 20,0

x_a bedeutet den Molenbruch der erstgenannten Komponente.

[2] *W. A. Roth*, Thermochemie, S. 26. Berlin. 1932.
[3] *K. Merkel*, Nova Acta Leopoldina **9**, 263 (1940).
[4] *G. C. Schmidt*, Z. physik. Chem. **121**, 235 (1926).
[5] *R. Kremann*, *R. Meingast* und *F. Gugl*, Mh. Chem. **35**, 1312 (1914).
[6] *Ch. G. Boissonnas* und *M. Cruchaud*, Helv. chim. Acta **27**, 994 (1944).

Berücksichtigt man die von uns experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen (Tabelle 1, Spalte 4), so erhält man für die von uns gemessenen ΔH-Werte dieser drei Systeme eine sehr gute Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten.

Die Erniedrigung des Stoffbedarfes auf nahezu ein Drittel gegenüber dem großen Kalorimeter ist bereits ein wesentlicher Fortschritt. Bei der Notwendigkeit, in Zukunft auch mit noch schwerer zugänglichen oder kostspieligeren Stoffen zu arbeiten wie bisher, kann die methodische Entwicklung in Richtung einer weiteren Verringerung der benötigten Mengen noch keineswegs als abgeschlossen betrachtet werden.

Wir möchten es nicht verabsäumen, Herrn Prof. *L. Ebert*, dem Vorstand unseres Institutes, für sein stets förderndes Interesse an unserer Arbeit ergebensten Dank zu sagen.

Über Acetylderivate des opt.-akt. Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols (Adrianol, m-Synephrin) und die Synthese des (+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols.

(7. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine.)[1]

Von

H. Bretschneider.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.[2]

(Eingelangt am 29. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

Die Untersuchung[3] einer von *H. Legerlotz*[4] aufgefundenen, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure und anschließende Verseifung durchführbaren *Walden*schen Umkehr des opt.-akt. Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols (I) (Handelsname Adrianol, in angelsächsischen Ländern m-Synephrin) erforderte die Kenntnis einiger verschiedener Acetylderivate dieser Base. Im Abschnitt 1 dieser Arbeit wird über die Darstellung, Eigenschaften und Umwandlung von fünf der sieben möglichen Acetylderivate berichtet (Formel II bis VI). Abschnitt 2 enthält die Beschreibung der Synthese des (+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols (VIIIa), welches als Vergleichssubstanz für die in der nächsten Mitteilung[3] zu beschreibende Untersuchung der *Walden*schen Umkehrreaktion nötig war.

---

[1] 6. Mittlg., Mh. Chem. **78**, 118 (1948).

[2] Der Hauptteil des experimentellen Materiales dieser Arbeit, über welche auszugsweise auf der Tagung des Vereins österr. Chemiker am 28. Mai 1948 in Wien referiert wurde, war in einem Laboratorium der Firma *C. H. Boehringer Sohn*, Ingelheim a. Rhein, in den Jahren 1941 bis 1944 erarbeitet worden. Es sei der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt. In einem sei auch an dieser Stelle Herrn *Karl Beran* und Fräulein *Friedl Metzler* in Ingelheim für geschickte Mithilfe bei vielen Versuchen der Dank ausgesprochen.

[3] Siehe die folg. 8. Mittlg. dieser Untersuchungsreihe, Mh. Chem. **80**, 530 (1949).

[4] *Legerlotz*, Frdl. **20**, 962 (1935).

1. Acetylderivate des opt.-akt. Adrianols.

Als wesentliche Ergebnisse, die besonders für das Verständnis der folgenden Arbeit nötig sind, seien am Beginn dieses Abschnittes zusammengefaßt:

1. Bei keiner der vorgenommenen Reaktionen, bei welcher an der Carbinolgruppe Eingriffe erfolgen (Acetylierungen I → II, I → VI, III → VI bzw. Verseifungen II → I, III → I und Acetylwanderung II → III), wurde eine Konfigurationsumkehr beobachtet. Bei der Verseifung der Acetylderivate durch Mineralsäuren (und zwar einer gleichen Konzentration, welche die Base konfigurativ nicht verändert) werden jedoch in verschiedenen Versuchen mehr oder weniger große *Verluste* an *opt.* Reinheitsgrad beobachtet, welche von der Säurekonzentration, wahrscheinlich der Säureart und schließlich von der Konstitution des Acetylderivats (O oder N) abhängen. (Die Verluste betragen z. B. am O,N-Diacetat 23 bis 48%; es ist geplant, auf diese Beobachtungen in anderem Zusammenhange zurückzukommen.) Das heißt, die Carbinolbase I folgt der als ganz allgemein gültig angenommenen Erfahrungsregel, daß weder bei der Veresterung von opt.-akt. Carbinolen, noch bei der Verseifung dieser Ester — solange reine Carbonsäuren dabei im Spiele sind — konfigurative Umkehrungen eintreten.

2. Die Acetylderivate (II), Methylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinolacetat-hydrochlorid, bzw. (IV), Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinolacetat, sind, wie zahlreiche analoge Verbindungen,[5] nur in Form der *Salze* beständig; mit Alkali tritt rasch, mit Pufferlösung ($p_H = 7$) langsam Acylumlagerung zu den isomeren Acetaten III bzw. V ein (N-Acetylmethylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinol bzw. N-Acetylmethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol). Eine Reversion der Acetylwanderung III → II ließ sich mit Mineralsäure bei 20° und kurzer Reaktionsdauer nicht erzielen. Es konnten nur kristalline Säureaddukte an III isoliert werden, die aber in Wasser zum Unterschied von II-Hydrochlorid stark hydrolysieren.

Über gleichsinnige Beobachtungen der relativen Leichtigkeit der Acylwanderung O → N bzw. N → O berichten Arbeiten von *Welsh*[6] und *Baltzly*.[7]

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Verbindungen diente opt.-akt. *d*- oder *l*-Adrianol (I), welches nach Verfahrensanmeldungen[8] hergestellt war. Die reinsten opt.-akt. Präparate der Base

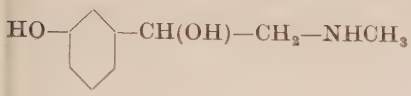
[5] Vgl. unter anderem Arbeiten *Bruckners*, J. prakt. Chem. **149**, 118 (1937), sowie die unter 6 und 7 zitierten.

[6] *Welsh*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 128 (1947).

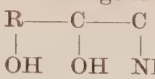
[7] *Baltzly* und *Phillips*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 200 (1947).

[8] Aust. P. 17036; Chem. Zbl. **1930 I**, 586. — D. R. P. 518636; Chem.

Formelübersicht.

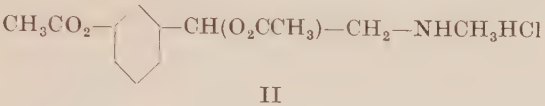


in abgekürzter Schreibweise

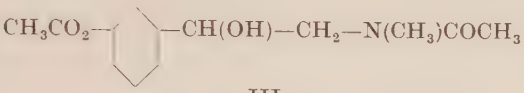


(A=CH_3CO^-)

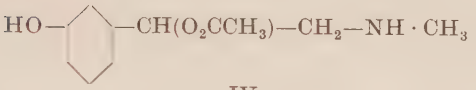
I



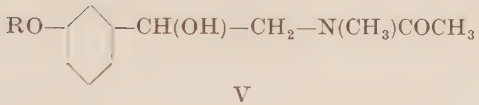
II



III



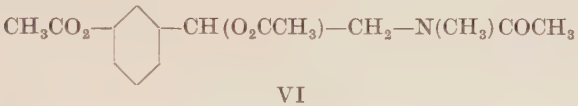
IV



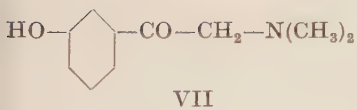
V

Va) R = H

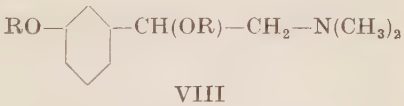
Vb) R = CH_3



VI



VII



VIII

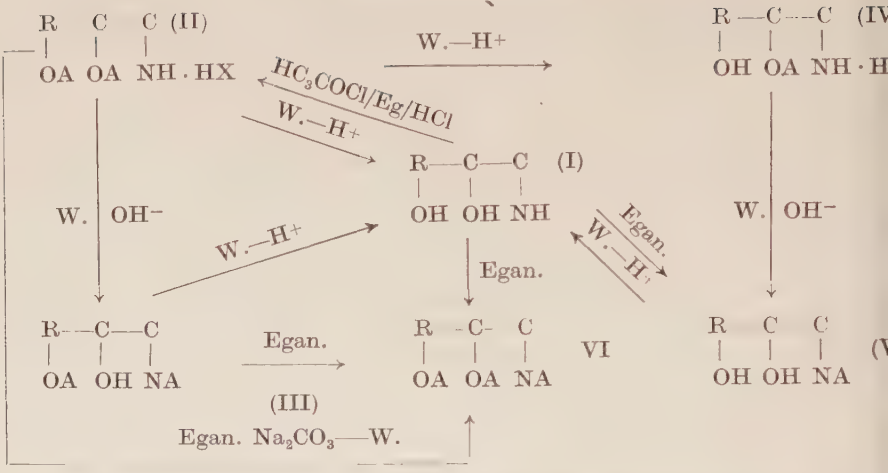
a) R = H

b) R = CH_3CO—

zeigten in mit HCl neutralisierter wäßriger Lösung eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +56^\circ$. Zu den zahlreichen Versuchen mußte aber manchmal eine Base geringeren opt. Reinheitsgrades eingesetzt werden, so daß auch der Reinheitsgrad der aus ihnen gewonnenen Reaktionsprodukte nicht immer als ein absoluter zu nennen ist. Die einzelnen Derivate wurden fast alle von beiden Antipoden ausgehend gewonnen, die Umwandlungsreaktionen aber meist nur mit einem derselben vorgenommen.

Zbl. **1931 I**, 2536; Frdl. **17**, 2517. — D. R. P. 543529; Chem. Zbl. **1932 I**, 2867; Frdl. **18**, 3029.

Reaktionsschema.



Methylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinol-acetat-hydrochlorid (II) wurde aus Adrianol nach der Methode der Salzacylierung (vgl. 2. Mittlg.[9]) in sehr guter Ausbeute erhalten. Die Konstitution des bei 145° unter Zersetzung schmelzenden Chlorhydrats ($[\alpha]_D = +69{,}2°$ in Wasser) ist außer durch die Analyse, Acetylbestimmung, fehlende Eisenchloridreaktion auf freies Phenolhydroxyl, durch seine Salznatur, die sich durch Fällbarkeit als Reineckat und Pikrat kundgibt, sowie durch die weiter unten besprochene, unter dem Einfluß von Alkali vor sich gehende Umlagerung in das nicht mehr basische und nicht mehr neutrale Salze bildende isomere N-Acetylmethylaminomethyl-3-acetoxy-phenyl-carbinol (III) gestützt.

Das Pikrat und Reineckat von (II) sind schlecht zu kristallisieren, haben aber infolge ihrer Löslichkeit in Äther (noch besser Essigester) den Vorteil, daß sie die Isolierung einer salzartigen O-Diacetylverbindung vom Formeltyp II aus wäßriger Lösung gestatten. Aus dem Pikrat kann man durch Behandeln mit HCl-haltigen organischen Lösungsmitteln wieder das Chlorhydrat der O-Diacetylbase zurückerhalten, jedoch nur bei vorsichtigem Arbeiten; es bildet sich nämlich sonst leicht infolge Ablösung der 3-Acetoxygruppe das Methylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinolacetat-hydrochlorid (IV). Die Rückverwandlung des O-Diacetylhydrochlorids in das opt. reine Chlorhydrat der Ausgangsbase gelingt nur durch Verseifung mit sehr verdünnter Salzsäure, sonst treten beträchtliche Verluste an opt. Reinheit auf (siehe oben, Punkt 1).

N-Acetylmethylamino-methyl-3-acetoxyphenyl-carbinol (III) entsteht

[9] Mh. Chem. **76**, 368 (1947).

an Stelle der isomeren O-Diacetylbase, wenn schwache Alkalien, ja selbst neutrale Puffergemische bei Zimmertemperatur auf das O-Diacetylhydrochlorid (oder andere Salze), Formel (II), einwirken als das Produkt einer Acetylwanderung O → N. Die Konstitution der bei 76° schmelzenden Verbindung ist außer durch ihre Analyse (Acetylbestimmung) durch ihre neutrale Natur (Unlöslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien), Unfähigkeit zur Pikratbildung und durch fehlende Eisenchloridreaktion bewiesen. — Auf die auffallend starke *Abhängigkeit des Drehvermögens* von III von Art bzw. Zusammensetzung des Lösungsmittels sowie auf die bei der *Rückverseifung* der Verbindung zur Ausgangsbase mit Säuren auftretenden Verluste an opt. Reinheitsgrad soll in anderem Zusammenhang zurückgekommen werden.

Die Reversion der Acetylwanderung vom N → O (unter schonenden Bedingungen bei 20°, *kurze* Säurewirkung) zu erzielen, gelang uns trotz einiger Versuche nicht. Ein unter dem Einfluß von HCl in verschiedenen Medien aus dem O,N-Diacetylderivat (III) erhaltenes kristallines chlorhaltiges Produkt erwies sich als wasserlöslich, aber zum Unterschied von dem erstrebten O-Diacetylhydrochlorid (II) mit deutlich *kongosaurer* Reaktion und ohne die Fähigkeit, wie letztere Verbindung mit Na-Pikrat eine Fällung zu geben. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung, in welcher vermutlich ein lockeres HCl-Addukt an das O,N-Diacetylderivat (III) vorliegt, nach ihren angegebenen Reaktionen sowie ihrem sehr geringen Drehvermögen, sicher aber kein normal zu erwartendes Produkt einer Acetylwanderung, steht noch aus. Von *Welsh*[6] wurde kürzlich mitgeteilt, daß sich vergleichbare HCl-Addukte von N-Acetylephedrinen bei 20° in saurer Lösung im Laufe von *Tagen*, bei 100° im Schmelzfluß aber *momentan* in die isomeren O-Acetylhydrochloride umlagern. *Baltzly*[7] beobachtet, daß die Umlagerung von primären Äthanolamiden von Carbonsäuren in Aminoäthylesterhydrochloride (Acylwanderung N → O) langsam, der umgekehrte durch Alkalien ausgelöste Prozeß (Acylwanderung O → N) aber sehr rasch verlaufe.

Methylamino-methyl-3-oxyphenyl-carbinolacetat-hydrochlorid (IV) wird erhalten, wenn das O-Diacetylhydrochlorid (II) bzw. das entsprechende Pikrat (vgl. folgende Mittlg.) *längere* Zeit mit ätherischer HCl warm digeriert wird. Daß dabei, vielleicht infolge von Alkohol oder Feuchtigkeitsspuren in Äther der Phenol-Acetylrest bevorzugt hydrolysiert wird, ist nicht überraschend. Der Konstitutionsbeweis für die bei 175° schmelzende, eine spez. Drehung von — 69,5° zeigende Verbindung wurde durch die Analyse (Acetylbestimmung), Nachweis ihrer Salz- und Phenoleigenschaften und die Umlagerung zum isomeren, nicht mehr basischen *N-Acetyl*derivat *(V)* gebracht.

Diese Acylwanderung wurde unter gleichen Bedingungen vorgenommen, wie sie zur Überführung des O-Diacetylderivats (II) in das

isomere O,N-Diacetat (III) genügten, wobei eine Phenolacetatgruppe sicher erhalten bleibt. Die hohe spez. Drehung sowie die Unlöslichkeit der Verbindung in Chloroform sprechen gleichfalls für den Sitz der Acetylgruppe am Seitenkettenhydroxyl. Das in der 5. Mittlg.[10] beschriebene, allerdings nicht kristallisiert erhaltene *isomere, rac.* Methylaminomethyl-3-acetoxy-phenyl-carbinol-hydrochlorid ist nämlich in Chloroform löslich.

N-Acetyl-methylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinol (Va) wurde erstmals erhalten, als Alkali bei höherer Temperatur auf das O-Diacetylhydrochlorid (II) einwirken gelassen wurde. Während die Verbindung hier ihre Entstehung einer alkalischen Verseifung der Phenacetoxygruppe und einer Acetylwanderung $O \rightarrow N$ verdankt, wurde sie später viel einfacher aus der Adrianolbase direkt durch kurze Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die in Eisessig gelöste Base erhalten. Die Analyse der bei 175° schmelzenden Verbindung, die keine Basizität aufweist, sich als Phenol hingegen leicht in Alkali löst, ferner die Analyse ihres durch milde Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali erhaltenen kristallisierten Methyläthers (Vb) sichern die angenommene Konstitution dieses Acetylderivats. Das Drehungsvermögen ist wie bei der O,N-Diacetylverbindung (III) sehr stark vom Lösungsmittel abhängig. Die Rückverseifung zum Hydrochlorid der Ausgangsbase mit verd. HCl war von einem starken opt. Reinheitsverlust begleitet.

N-Acetylmethylamino-methyl-3-acetoxy-phenyl-carbinol-acetat (VI), das peracetylierte Adrianol, konnte nicht kristallisiert, sondern nur als hochviskoses Öl erhalten werden. Es ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar und wurde mit derselben spez. Drehung von $-57{,}3°$ in Pyridin ($-46{,}2°$ in Methanol) aus der Adrianolbase, sowohl durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin, als auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Ferner wurden die beiden diacetylierten Derivate der Base, das O,N-Diacetat (III) und das O-Diacetylhydrochlorid (II), in das amorphe Triacetylderivat von gleicher Drehung überführt, ersteres durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, letzteres durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Soda bei Zimmertemperatur.

2. Synthese des opt.-akt. (+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols (VIII).

Die Synthese des N-Methylhomologen des Adrianols erfolgte ganz analog der zu dieser Base führenden, durch Umsatz von 3-Benzoxy-ω-bromacetophenon mit Dimethylamin zur Ketobase [Dimethylamino-3-oxy-acetophenon (VII)] und katalytische Reduktion dieser zum *rac.* Carbinol (VIII). Die Carbinolbase wurde durch ihr nach der Methode

[10] Mh. Chem. **78**, 81 (1948).

der Salzacylierung (vgl. 2. Mittlg.[8]) dargestelltes O-Diacetyl-hydrochlorid (VIIIa), welches die verlangten Analysenwerte gab, näher charakterisiert.

Bei der Spaltung der Carbinolbase mit Weinsäure fiel das schwerer lösliche *d*-Weinsäuresalz der (+)-Form zuerst an und wurde gereinigt, ohne daß aber ein absoluter opt.-akt. Reinheitsgrad angestrebt wurde. Die aus dem Tartrat in Freiheit gesetzte Base zeigte einen Schmp. von 86° und eine spez. Drehung von + 64,5° in Methanol. Sie ist in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu Adrianol überraschend leicht löslich.

Experimenteller Teil.

(—)-*Methylaminomethyl-3-acetoxyphenyl-carbinol-acetat-hydrochlorid (II).* Bezüglich der Darstellung sei auf die 2. Mittlg.[9] verwiesen. Nachzutragen ist folgendes: Die Verbindung gibt keine für ein freies Phenolhydroxyl sprechende Eisenchloridreaktion. Die Acetylbestimmung gibt den für zwei Acetylreste verlangten Wert:

$C_{13}H_{18}O_4NCl$. Ber. CH_3CO 29,9. Gef. CH_3CO 31,5.

Die Drehung einer in Wasser gelösten Probe des Hydrochlorids vom Schmp. 145° (u. Zers.) wurde erneut zu $[\alpha]_D^{18} = -69\,2°$ (0,976 g ad 10 ccm Wasser, $\alpha_D = -6{,}75°$) bestimmt und ändert sich nicht im Laufe von 3 Tagen.

Isolierung des Diacetylderivats aus wäßriger Lösung über das Reineckat. 720 mg des Hydrochlorids wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm Essigester überschichtet. Unter Schütteln setzte man die Lösung von 840 mg Ammonreineckat in 25 ccm Wasser anteilweise zu. Die jedesmal entstehende Fällung wird leicht von Essigester aufgenommen. Man erhält nach nochmaliger Extraktion 1,33 g statt der ber. Menge von 1,43 als Harz. Durch Umlösen aus 50%igem Methanol in gelinder Wärme erhält man 790 mg nicht sicher kristalline Schüppchen, die einen Schmp. von 112 bis 114° zeigen *(Kofler)*. Die Verbindung ist in Methanol viel leichter löslich als in Wasser, ihre optische Aktivität konnte aber entweder infolge der zu großen Farbtiefe oder ihres geringen Drehvermögens wegen nicht festgestellt werden.

Umwandlung des Reineckates in das N-Acetylmethylamino-methyl-3-acetoxyphenyl-carbinol (III). In gleicher Weise wurde bei einem nächsten Versuch 720 mg des Diacetylhydrochlorids aus seiner Lösung in 2,5 ccm 1 n H_2SO_4 durch Fällung mit Ammonreineckat, gelöst in Wasser, und Aufnahme mit Essigester isoliert. 570 mg umgelöstes Reineckat wurden in 2 ccm Aceton gelöst und mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Zur klaren, mit einem Tropfen Eisessig versetzten Lösung wird die Lösung von 187 mg (1,1 Mol) Silbernitrat gegeben und gut durchgeschüttelt. Der feine Niederschlag wird abgesogen, mit 12 ccm 50%igem Aceton gewaschen und anschließend bei 100° und 1 mm getrocknet: 429 mg Silberreineckat, ber. 426 mg. Im farblosen Filtrat wurde das Aceton vertrieben und die auf Lackmus schwachsauer reagierende Lösung, welche das Nitrat der Diacetylverbindung (II) enthalten muß, mit 4 ccm 50%iger Pottasche alkalisiert und anschließend mit Essigester erschöpft: 229 mg Trockenrückstand, ber. 251 mg. Die Kristallisation aus Aceton-Äther ergab 156 mg Kristalle vom Schmp. 73 bis 76°, die nach der Mischprobe sich als ident mit dem gleich noch schmelzenden, nicht mehr basischen O,N-Diacetylderivat der Formel III erwiesen. Ausbeute 60% d. Th., bezogen auf eingesetztes Reineckat.

Isolierung des Diacetylderivats aus wäßriger Lösung über das Pikrat. 1,438 g des (—)-O-Diacetylhydrochlorids wurden in 3 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm einer Natriumpikratlösung (2,3 g Pikrinsäure in 10 ccm 1 n Natronlauge warm gelöst und auf 50 ccm mit Wasser verdünnt) versetzt. Es bildet sich ein öliger Niederschlag, welcher in Aceton und warmem Wasser sehr leicht löslich ist, aber auch von in Wasser nicht löslichen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol und Essigester, aufgenommen wird. Man erschöpfte die wäßrige Lösung mit Essigester, wonach sie fast farblos war und am Ende einen p_H-Wert von 4,5 gegen Lyphanpapier zeigte: 2,43 g harzartiger Trockenrest, ber. 2,40. Daß eine additionelle Verbindung der Pikrinsäure vorliegt, wird schon durch die viel dunklere Farbe einer Ätherlösung des Extrakts im Vergleich zu einer Ätherlösung reiner Pikrinsäure wahrscheinlich gemacht. Weil die Verbindung aus Essigester-Äther nur unter großen Verlusten kristallisiert werden konnte (Schmp. 183 bis 185°), wurde fernerhin nur das amorphe Produkt verwendet.

Bezüglich der *Rückwandlung des Pikrats in das (—)-O-Diacetylhydrochlorid II* siehe die folg. Mittlg.,[3] desgleichen seine Umwandlung und gleichzeitige Verseifung des Acetylrestes an der phenolischen Hydroxylgruppe zu Methylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinolacetat-hydrochlorid (IV).

(—)-N-Acetylmethylamino-methyl-3-acetoxyphenyl-carbinol (III). 11,79 g (—)-O-Diacetylhydrochlorid (II), in 100 ccm kaltgesättigter Kochsalzlösung gelöst, wurden mit 25 ccm 50%iger Pottaschelösung versetzt und die entstandene Emulsion sofort mit reichlich heißem Essigester erschöpft. Der amorphe Rohextrakt (10,8 g) wurde aus Aceton-Äther zur Kristallisation gebracht. Nach Stehen im Kältegemisch wurden die abgesogenen Kristalle mit Äther gewaschen. 9,6 g O,N-Diacetylderivat (III) (93% d. Th.) vom Schmp. 72 bis 76° nach vorhergehendem Sintern bei 71°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, schwieriger in Äther und Essigester. Auch in Wasser können 1%ige Lösungen bei 20° hergestellt werden.

Die Verbindung kann im Hochvak. bei einer Luftbadtemp. von 140° unzersetzt destilliert werden.

Die optische Aktivität der Verbindung in absolutem Methylalkohol wurde zu $[\alpha]_D^{22}$ = — 14,25° bestimmt (0,2435 g Sbst. in 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, α_D = — 0,347°). Das Drehvermögen schwankt stark in verschiedenen Lösungsmitteln.

$C_{13}H_{17}O_4N$ (251,27). Ber. N 5,58. CH_3CO 34,26. Gef. N 5,63, CH_3CO 34,29.

Die Verbindung gibt der angenommenen Konstitution entsprechend keine Reaktion mit Eisenchlorid und wird aus ihrer wäßrigen Lösung durch Pikrinsäure nicht gefällt. In verd. Säure oder Alkali ist sie nicht besser als in Wasser löslich.

Die Rückverseifung der Verbindung mit verd. wäßrigen Mineralsäuren zur Ausgangsbase I ist von Verlusten an opt. Reinheitsgrad begleitet.

Versuche, eine Acylwanderung N → O am O,N-Diacetylderivat (III) zu erzielen. 0,50 g der Verbindung wurden mit 5 ccm ätherischer HCl verrieben, wobei die Kristalle nach vorübergehendem Verschmieren wieder pulvrig wurden. Der abgesogene und mit Äther gewaschene Niederschlag (0,50 g) zeigte nach dem Trocknen einen Schmp. 106 bis 110° und war in Wasser mit stark kongosaurer Reaktion löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Natriumpikratlösung keine Fällung. In etwa 50%igem Methanol gelöst, zeigten 495 mg ad 10 ccm, 1-dm-Rohr, fast keine optische Aktivität (α_D = — 0,05°).

— Zu einem ähnlichen Stoff führte der Umsatz mit HCl-Gas-gesättigtem Essigester oder der in Aceton gelösten und mit ätherischer HCl versetzten Verbindung.

(—)-Methylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinolacetat-hydrochlorid (IV).

0,0 g (—)-O-Diacetylhydrochlorid (II) wurden mit 30 ccm HCl-Gas-gesättigtem Äther übergossen und blieben bei Zimmertemp. über Nacht stehen. Man vertrieb den Äther im Vak., verrieb neuerlich den Rückstand mit Äther und goß ab. Zur Kristallisation wurde in Aceton gelöst und Äther zugegeben. Nach Stehen im Kältegemisch wurde abgesogen und mit Aceton und Äther gewaschen.

Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol-Äther umgelöst. 4,0 g vom Schmp. 176 bis 177°.

$C_{11}H_{16}O_3NCl$. Ber. CH_3CO 17,5. Gef. CH_3CO 20,64.

Die Verbindung zeigte in wäßriger Lösung ein $[\alpha]_D^{20} = -69{,}5°$ (100,8 mg Sbst. ad 10 ccm Wasser, $\alpha_D = -0{,}70°$).

Die Verbindung gibt eine deutliche Reaktion mit Eisenchlorid, die für ihre Phenolnatur und eine Fällung mit Natriumpikratlösung, die für ihre Salznatur spricht.

Umwandlung (Acylwanderung O → N) zum Acetyl-methylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinol (Va). 500 mg Chlorhydrat vom Schmp. 177° wurden mit 2,5 ccm 5%iger Sodalösung übergossen. Binnen 5 Min. tritt auf Animpfen die kristalline Abscheidung des N-Acetylderivats ein. Nach Stehen über Nacht wird das abgesogene Produkt mit Eiswasser, eiskaltem Aceton und schließlich Äther gewaschen und bei 100° im Vak. getrocknet. 370 mg vom Schmp. 174 bis 175°, auch im Gemisch mit dem gleich hoch schmelzenden N-Acetylderivat der Base.

(—)-N-Acetyl-methylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinol (Va). Darstellung aus (—)-O-Diacetylhydrochlorid (II) mit Ammoniak. 8,39 g Hydrochlorid wurden mit 20 ccm konz. Ammoniak im Autoklaven 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Zu dem erkalteten Ansatz wurden 1,7 g Ammonsulfat gegeben, wodurch die Abscheidung des Reaktionsproduktes begann. Die Mutterlauge der abgeschiedenen Kristalle wurde mit 15 g Ammonsulfat gesättigt und mit heißem Essigester erschöpft. Alle Anteile des Reaktionsproduktes wurden in 30 ccm absol. Äthylalkohol heiß gelöst und filtriert. Das im Vak. stark eingeengte Filtrat wurde mit 10 ccm heißem Essigester zur Kristallisation gebracht. 5,65 g vom Schmp. 173 bis 175°. Der Mischschmp. mit der ähnlich hoch schmelzenden akt. Base zeigte eine starke Depression auf 149 bis 154°.

Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol-Essigester umkristallisiert, wodurch sich der Schmp. aber nicht veränderte.

$C_{11}H_{15}O_3N$ (209,2). Ber. N 6,69, CH_3CO 20,6. Gef. N 6,70, CH_3CO 23,7.

Die Verbindung zeigt in methylalkohol. Lösung ein $[\alpha]_D^{22} = -20°$ (1,078 g Sbst. ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}16°$), während ihr den entsprechenden (+)-Antipoden im selben Lösungsmittel der Wert von (+) 17° gefunden wurde. Ebenfalls für den (+)-Antipoden wurde in Pyridin ein $[\alpha]_D^{20} = +48°$ (0,456 g Sbst. ad 10 ccm Pyridin, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +2{,}20°$) gefunden. — Löst man hingegen die Verbindung in der äquiv. Menge NaOH, so tritt ein *Wechsel des Vorzeichens* ein, $[\alpha]_D^{20} = -4{,}6°$ (1,217 g Sbst. und 1,01 ccm 1 n NaOH ad 10 ccm Wasser, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}10°$).

Das N-Acetylderivat der Base ist leicht löslich in Methanol und auch in kochendem Wasser, woraus es unzersetzt umgelöst werden kann. In heißem Essigester ist die Verbindung mäßig löslich, schwer löslich hingegen in Äther und Chloroform. Die Verbindung löst sich gleich wie die Base selbst leicht in verd. NaOH, doch ist auch in 0,5 n Schwefelsäure ein langsames in-Lösung-Gehen zu bemerken. Versuche jedoch, ein Chlorhydrat darzustellen, waren erfolglos, es wurde das unveränderte Ausgangsmaterial rückerhalten.

Darstellung aus (—)-Base (I) mit Essigsäureanhydrid. 1,53 g Base wurden in das Gemisch von 1,1 ccm Eisessig und 1,90 ccm Essigsäureanhydrid rasch eingetragen, wobei unter Erwärmung Lösung, jedoch alsbald Kristallisation zu beobachten ist. Darauf wurde 15 Min. im Bad von 70° erwärmt und nach dem Erkalten die Kristallisation durch Zugabe von Äther vervollständigt. Das abgesogene Produkt wurde mit Äther gewaschen, 1,77 g vom Schmp. 174 bis 176°, ident nach der Mischprobe mit dem wie oben beschrieben erhaltenen N-Acetylderivat der Base.

O-Methyläther der N-Acetylverbindung (Va). 836 mg des N-Acetylderivats wurden in 4 ccm 1 n NaOH gelöst und mit 0,39 ccm Dimethylsulfat versetzt. Nach dem Durchmischen der öligen Emulsion erfolgt plötzlich Selbsterwärmung und klare Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit ein kristalliner Niederschlag abscheidet. Nach 20 Min. Stehen wurde auf 5° gekühlt, abgesogen und mit Eiswasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen. Nach dem Trocknen im Vak. über Phosphorpentoxyd 641 mg vom Schmp. 116 bis 118°, die nach einmaliger Kristallisation aus Aceton 542 mg analysenreines Produkt vom Schmp. 118 bis 120° ergaben.

$C_{12}H_{17}O_3N$ (223,3). Ber. C 64,55, H 7,68, N 6,27, OCH_3 13,90.
Gef. C 64,60, H 7,80, N 6,10, OCH_3 12,56.

Der Methyläther des N-Acetylderivats ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Aceton, viel schwerer hingegen in Äther.

Die Rückverseifung des N-Acetylderivats der Base zu dieser mit verd. Mineralsäuren ist von Verlusten an opt. Reinheitsgrad begleitet.

(—)-N-Acetylmethylamino-methyl-3-acetoxyphenyl-carbinolacetat (VI). Darstellung aus (—)-Base (I), mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. 3,34 g (—)-Base wurden mit 15 ccm trockenem Pyridin übergossen und 6,1 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt, worauf Lösung eintrat. Nach Stehen über Nacht wurde das Pyridin und andere leichtflüchtige Bestandteile bei 15 mm und 80° Badtemp. abdestilliert und aus dem mit Wasser und Äther aufgenommenen Reaktionsgemisch die neutralen Anteile in üblicher Weise isoliert. Nach dem Trocknen des hochviskosen Öles bei 100° und 1 mm betrug die Ausbeute 5,02 g. Die optische Aktivität der Verbindung wurde zu $[\alpha]_D^{20} = -50{,}0°$ in Methanollösung bestimmt.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Kugelrohr im Vak. der Quecksilberpumpe bei einer Luftbadtemp. von 150° destilliert.

$C_{15}H_{19}O_5N$ (293,3). Ber. N 4,78. Gef. N 4,82.

Darstellung aus der (—)-Base durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. 3 g (—)-Base wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stdn. im Bad von 130° erhitzt und darauf die leichtflüchtigen Bestandteile zuerst bei 20, dann bei 1 mm abgezogen und anschließend der Rückstand im Hochvak. bei einer Luftbadtemp. von 150° destilliert. 5,05 g Destillat vom $[\alpha]_D^{24} = -47{,}5°$ in Methanol (0,335 g Sbst. ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -1{,}59°$)

Darstellung aus dem O,N-Diacetylderivat (III). 1,50 g (—)-Diacetylderivat vom Schmp. 78° wurden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stdn. auf 130° Badtemp. erhitzt und das gebildete Triacetylderivat, wie im vorigen Beispiel beschrieben, isoliert. 2,28 g im Hochvak. destilliertes Produkt vom $[\alpha]_D^{24} = -50{,}5°$ (0,338 g Sbst. ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -1{,}70°$).

Darstellung aus dem O-Diacetylhydrochlorid (II). 534 mg des (—)-Hydrochlorids vom Schmp. 145° wurden mit 1,7 ccm Essigsäureanhydrid zum feinen Brei verrieben und das Anhydrid bei 1 mm und 50° Badtemp. abdestilliert. Der Rückstand erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial und wurde daher neuerlich mit 1 ccm Essigsäureanhydrid digeriert und zur Mischung in Anteilen insgesamt 15 ccm 10%ige Sodalösung gegeben, bis alkalische Reaktion erreicht und der Geruch des Säureanhydrids verschwunden war. Durch Ausziehen mit Essigester erhielt man 500 mg eines Öles, welches nicht zur Kristallisation zu bringen war. Zur Reinigung wurde im Hochvak. bei einer Badtemp. von 140 bis 150° destilliert. Löslichkeitseigenschaften und die Bestimmung der Drehung weisen auf das Vorliegen des Triacetylderivats der Base VI hin. $[\alpha]_D^{22} = -52{,}6°$ in Methanol (0,195 g Sbst. ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -1{,}02°$).

Synthese des (—)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinols (VIII). Dimethylamino-3-oxyacetophenon (VII). 273,6 g ω-Brom-3-benzoxyacetophenon (Schmp. 101°) werden in 500 ccm Methanol suspendiert und dazu 480 ccm zirka 40%iger wäßriger Dimethylaminlösung unter Turbinieren und Halten der Temp. auf 30° während einer $^1/_2$ Stde. zugetropft. Man rührt noch 1 Stde. nach und läßt darauf 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Der Ansatz wird im Vak. zur Trockne verdampft, wobei auf eine möglichst weitgehende Entfernung des Wassers zu achten ist. Der in etwa der gleichen Volumenmenge Aceton aufgenommene Sirup wird mit zirka 7,5 n alkohol. HCl bis zur schwach kongosauren Reaktion unter Kühlung versetzt. Das kristalline Hydrochlorid wird abgesogen und mit wenig eiskaltem Aceton und dann reichlich Äther gewaschen. 149 g Rohprodukt (80% d. Th.). Zur Reinigung wird aus der $2^1/_2$fachen Menge 95%igen Alkohols umgelöst. Mit Aufarbeitung der Mutterlauge lassen sich 132 g (70% d. Th.) an reinem Hydrochlorid vom Schmp. 180° erhalten.

$C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,68). Ber. N 6,50, Cl 16,44. Gef. N 6,26, Cl 16,40.

Aus dem eingeengten Reaktionsgemisch der Umsetzung mit Dimethylamin kann vor der Überführung ins Chlorhydrat durch Verreiben mit wenig Alkohol die Ketobase kristallisiert werden, was im großen ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht empfehlenswert ist. Zur Analyse wurden 2 g der rohen Ketobase vom Schmp. 143° aus 6 ccm heißem Alkohol unter Zugabe von Kohle, Filtration und starkem Einengen umkristallisiert. Das Umlösen ist von Zersetzungserscheinungen begleitet (Gelbfärbung). Schmp. 148 bis 150°.

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179,21). Ber. N 7,82. Gef. N 7,58.

Rac. Dimethylaminomethyl-3-oxyphenyl-carbinol (VIII). 50 g des eben beschriebenen Keton-Hydrochlorids wurden in 200 ccm heißem Wasser gelöst, mit 3 Tropfen konz. HCl versetzt und die heiße Lösung zu der vorher aushydrierten Katalysatorsuspension von 8 g Pd-Kohle entsprechend 0,6 g Metall in das Schüttelgefäß gegeben und unter ständigem Warmhalten desselben auf etwa 80° die Hydrierung durchgeführt. Nach zirka 11 Stdn.

war die ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Filtrate zweier solcher Ansätze wurden im Vak. bis auf ein Gewicht von 107 g verdampft, in 50 ccm heißem Wasser aufgenommen, mit etwas Äther überschichtet und durch Zusatz von 50 ccm konz. Ammoniak die Carbinolbase abgeschieden. Die nach eintägigem Stehen in Eis entstandene Kristallisation wird abgesogen und mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vak. bei 60° wurden 77,6 g rohes Carbinol erhalten. Zur Reinigung wurde diese Menge mit 77 ccm Wasser bei 110° im Druckgefäß umgelöst. Man erhält nach Vollendung der Kristallisation bei 0° 58,4 g vom Schmp. 114 bis 116°. Durch nochmalige Kristallisation wurde ein analysenreines Präparat vom Schmp. 119 bis 121° erhalten.

$C_{10}H_{15}O_2N$ (181,23). Ber. C 66,27, H 8,34, N 7,73.
Gef. C 66,00, H 8,37, N 7,36.

Sulfat oder Hydrochlorid der Base scheinen schlecht zu kristallisieren. Leicht kristallisiert zu erhalten ist dagegen das Hydrochlorid des O-Diacetylderivats (siehe später).

Als kristallisiertes Salz wurde das neutrale Tartrat hergestellt: 0,9 g Base wurden in 2,5 ccm Alkohol heiß gelöst und mit der alkohol. Lösung von 0,75 g Weinsäure versetzt. Der schmierige Niederschlag wurde vom Alkohol befreit und aus Methanol-Aceton umkristallisiert. Umlösen aus demselben Gemisch (1 : 2) gab Kristalle, die bei 137 bis 138° schmelzen.

$C_{24}H_{36}O_{10}N_2$ (512,55). Ber. N 5,47. Gef. N 5,24.

Dimethylaminomethyl-3-acetoxyphenyl-carbinolacetat-hydrochlorid (VIIIa). 15 g der Carbinolbase (Schmp. 121°) wurden in 11 ccm Eisessig aufgeschlämmt und 22 ccm mit HCl-Gas gesättigter Eisessig, sowie 30 ccm Acetylchlorid zugegeben. Nach 10 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad war Lösung eingetreten. Man dampft die leicht flüchtigen Bestandteile im Vak. ab und erzielt durch Verreiben mit Äther die Kristallisation. Das aus Methanol-Äther umgelöste Rohkristallisat wog 23,3 g und zeigte einen Schmp. 198 bis 200°. Die Löslichkeit steigt in der Reihe von Aceton, Chloroform, Alkohol bis Methanol an.

$C_{14}H_{20}O_4NCl$ (301,77). Ber. N 4,64, Cl 11,75. Gef. N 4,44, Cl 11,85.

(+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol-(d)-bitartrat. 20 g *rac.* Carbinolbase und 16,57 g *d*-Weinsäure wurden unter Erwärmen in 170 ccm 95%igem Alkohol gelöst und 3 ccm Wasser zugegeben. Nach dem Abkühlen auf 30 bis 40° und Animpfen trat derbe Kristallisation ein, welche nach 5tägigem Stehen bei Raumtemp. abgesogen, mit 10 ccm absol. Alkohol, dann Aceton, schließlich reichlich Äther gewaschen wurde und nach dem Trocknen bei 50° 11,44 g wog. Der Schmp. lag bei 121 bis 125°, die Drehungsbestimmung zeigte $[\alpha]_D^{20} = +50{,}1°$ (0,491 g ad 10 ccm Wasser, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +2{,}46°$). Eine weitere Reinigung des Produktes in optischer Hinsicht wurde nicht angestrebt.

(+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinolbase. 11,69 g (+)-Bitartrat der Carbinolbase vom Schmp. 125° wurden in 26 ccm Wasser gelöst, mit 31,3 g Ammoniumsulfat versetzt und die Base nach Zugabe von 12 ccm konz. Ammoniak und Extraktion mit Äther isoliert. 6,73 g amorpher Ätherextrakt, welcher auf Zugabe von 20 ccm absol. Äther und der gleichen Menge Petroläther (70 bis 80°) in gelinder Wärme kristallisierte. Die nach scharfem Abkühlen isolierte Kristallisation wurde mit demselben Lösungsmittelgemisch gewaschen und im Vak. getrocknet. 5,72 g (89% d. Th.) vom Schmp. 84

bis 86° und einem $[\alpha]_D^{20} = +63{,}45°$ (0,145 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha = +0{,}92°$). — Zur Analyse wurde die Base bei einer Luftbadtemp. von 80° Hochvak. destilliert und das ölige Destillat aus absol. Äther kristallisiert. Die gut ausgebildeten Kristalle hatten ihren Schmp. und Drehung fast nicht verändert. Schmp. 85 bis 86°, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}65°$ (0,116 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha = +0{,}75°$).

$C_{10}H_{15}O_2N$ (181,23). Ber. C 66,27, H 8,34, N 7,73.
Gef. C 66,90, H 8,08, N 7,74.

(+)-*Dimethylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinolacetat und dessen Rückverseifung zur Carbinolbase (VIII).* Diese Reaktionsfolge wurde für die Zwecke der Untersuchung der *Walden*schen Umkehr (siehe folg. Mittlg.) vorgenommen. 0,3 g (+)-Carbinolbase wurden mit 1,5 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Vertreiben der leichtflüchtigen Bestandteile bei 1 mm und 100° wurde der Rückstand bei einer Luftbadtemp. von 90° im Hochvak. destilliert und 0,4 g eines leicht beweglichen farblosen Öles erhalten, dessen spez. Drehung (in ähnlicher Weise wie in der um ein Methyl ärmeren Reihe des Adrianols beobachtet worden war) durch die Acetylierung des Carbinolhydroxyls sich erhöht hatte: $[\alpha]_D^{20} = +84{,}0°$ (0,250 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +2{,}10°$).

Zur Verseifung wurde das ölige Acetylderivat mit 2 ccm 2,3 n H_2SO_4 2 Stdn. bei 130° rückflußgekocht, wonach eine klare Lösung resultierte. Nach Sättigung mit Ammonsulfat und Zusatz von konz. Ammoniak wurde die Base mit Äther isoliert und aus Äther-Petroläther kristallisiert erhalten (0,18 g), sie war nach Schmp. und Mischprobe (82 bis 85°) und Drehung ident mit dem Ausgangsmaterial. $[\alpha]_D^{20} = +58{,}2°$ (0,098 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}57°$).

Untersuchung der Waldenschen Umkehr des opt.-akt. Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols nach H. Legerlotz.

(8. Mitteilung über Studien auf dem Gebiete der Phenylalkanolamine.)[1]

Von

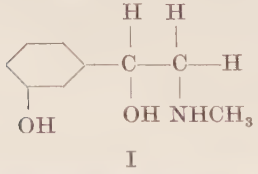
H. Bretschneider.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.*

Mit 1 Abbildung.

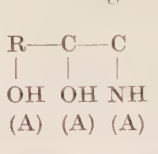
(Eingelangt am 29. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

N-Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol stellt in seiner opt.-akt. (—)-Form ein viel gebrauchtes Therapeutikum (Formel I) vor. Sein deutscher Handelsname ist Adrianol, in den angelsächsischen Ländern wird es m-Synephrin genannt. Die (—)-Form ist zirka 43mal aktiver im physiologischen Sinne als die (+)-Form.[2] Weil bei der Spaltung



I

In abgekürzten Formeln:



I

der Racembase mit Weinsäure die weniger wirksame, wertlosere (+)-Form zuerst als Tartrat anfällt und sich nicht wie das stellungsisomere N-Methylaminomethyl-4-oxyphenylcarbinol[3] (p-Sympatol, p-Synephrin) oder das

[1] 7. Mittlg., Mh. Chem. **80**, 517 (1949).

* Der Hauptteil des experimentellen Materiales dieser Arbeit, über welche auszugsweise auf der Tagung des Vereines österr. Chemiker am 28. Mai 1948 in Wien referiert wurde, war in einem Laboratorium der Firma *C. H. Boehringer* Sohn, Ingelheim a. Rhein, in den Jahren 1941 bis 1944 erarbeitet worden. Es sei der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt. In einem sei auch an dieser Stelle Herrn *Karl Beran* und Fräulein *Friedl Metzler* für geschickte Mithilfe bei vielen Versuchen der Dank ausgesprochen.

[2] Vgl. *Guggenheim*, Die biogenen Amine, S. 496. S. Karger-Verlag.

um ein Hydroxyl reichere Adrenalin[4] durch Erhitzen mit verd. Mineralsäure auf 100° glatt razemisieren und dann erneut durch optische Spaltung veredeln läßt, war es wichtig, daß von *H. Legerlotz*[5] ein Verfahren aufgefunden wurde, welches eine einfache Konfigurationsumkehr der (+)- zur (—)-Form gestattet.

Weil das Verfahren nach *H. Legerlotz* nur in der Patentliteratur bekannt wurde, sei ein Beispiel nach der deutschen Anmeldung zitiert: „100 g (0,6 Mol) *d*-Base des m-Oxyphenyl-äthanolmethylamin vom $[\alpha]_D = +54°$ werden in 50 g (4,85 Mol) Essigsäureanhydrid gelöst, eine Mischung von 60 g (0,6 Mol) konz. H_2SO_4 und 200 g Essigsäureanhydrid zugegeben und die Mischung einige Stunden gekocht. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird zu einem beträchtlichen Teil im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 15% H_2SO_4 aufgenommen und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Kühlen wird die freie Base isoliert, wobei zirka 85 g vom Schmp. 171° und der Drehung $[\alpha]_D = -53{,}5°$ erhalten werden."

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es festzustellen,

1. an welche experimentelle Bedingungen des Reaktionsmediums und der Art des Substrats die Durchführung der Reaktion

$$\text{(+)-Base (I)} \xrightarrow{\text{Acetylierung}} \text{acetyliertes Zwischenprodukt} \xrightarrow[\text{Verseifung}]{\overset{+}{\text{H}}\text{—W.}} \text{(—)-Base (I)} \qquad \text{(Schema 1)}$$

anhydrische Reaktionsphase — wäßrige Reaktionsphase

geknüpft ist;

2. welche Konstitution *das Zwischenprodukt* besitzt, bei dessen Bildung oder weiterem Umsatz die *Walden*sche Umkehr erfolgt;

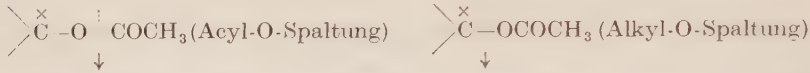
3. an welchem Zeitpunkt der Konfigurationswechsel erfolgt, ob bei der Bildung oder bei dem Zerfall des Zwischenproduktes.

Zur Problematik der Untersuchung.

Nach allen vorliegenden Erfahrungen über die konfigurative Beständigkeit opt.-akt. Carbinole bei *Veresterung* mit Carbonsäuren bzw. *Verseifung* von Carbonsäureestern[6] war nicht anzunehmen, daß die nach der Patentschrift scheinbar nur nötige bloße Acetylierung durch Essigsäureanhydrid und anschließende saure Verseifung *an sich auch*

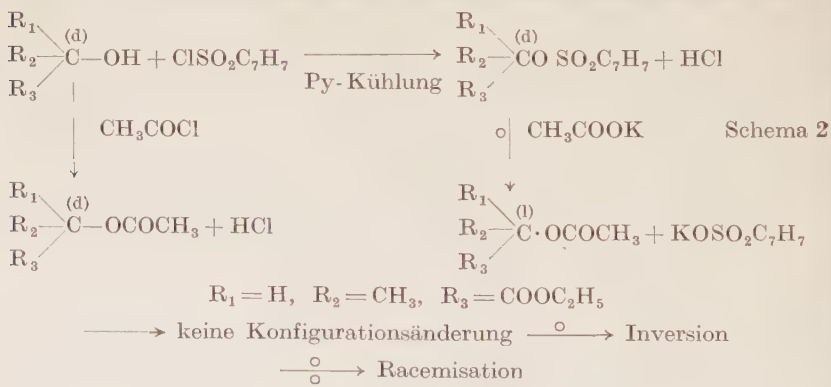
[3] *H. Legerlotz*, Frdl. **18**, 3029; Chem. Zbl. **1932 I**, 2867.
[4] *Flächer*, Frdl. **9**, 1029; **10**, 1227; Chem. Zbl. **1910 I**, 1306; **1910 II**, 517.
[5] *H. Legerlotz*, Frdl. **20**, 962; Chem. Zbl. **1933 II**, 3759.
[6] *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Teil I, S. 387. 1940.

schon hinreicht, um einen Konfigurationswechsel der Carbinolbase (I) herbeizuführen. Diese Annahme trifft zu: Carbonsäureester der Carbinolbase I erleiden bei Verseifungsreaktionen keine Inversion, reagieren somit unter *Acylsauerstoffspaltung*, bei welcher das Asymmetriezentrum nicht berührt wird.



Kürzlich durch *Kenyon* und Mitarbeiter[7] bekanntgewordene *Alkylsauerstoffspaltungen* von Carbonsäureestern — unter Berührung des Asymmetriezentrums — sind an *konstitutionelle* Voraussetzungen der Carbinolkomponenten gebunden, welche Tendenz zur Carbeniumionbildung zeigen und daher Anlaß zur *Racemisierung* als konfigurative Veränderung geben.

Alkylsauerstoffspaltungen sind hingegen die Regel bei Umesterungsreaktionen von Arylsulfonsäureestern, opt.-akt. Carbinole mit carbonsauren Salzen, wie ebenfalls *Kenyon*[8] fand. Die infolge der Berührung des Asymmetriezentrums erfolgende konfigurative Änderung besteht in einer meist unter guter optischer Ausbeute verlaufenden *Walden*schen Umkehr. Als klassisches Versuchsbeispiel, auf das noch zurückzukommen ist, seien die Reaktionsfolgen am opt.-akt. Milchsäureäthylester gebracht:



Präparative Voraussetzungen der Untersuchung.

Voraussetzung für diese Untersuchung war die Kenntnis der Acetylprodukte (II bis VI, siehe Tabelle 1) der opt.-akt. Carbinolbase (I), an welchen sieben verschiedene möglich sind. Fünf davon wurden dargestellt.

[7] *Kenyon*, Nature (London) **148**, 196 (1941); Chem. Zbl. **1942 II**, 2687.
[8] *J. Kenyon* und *Phillips*, J. chem. Soc. London **123**, 44 (1923); **127**, 399 (1925). — Vgl. auch *Freudenberg*, Stereochemie, S. 896. Deuticke. 1930.

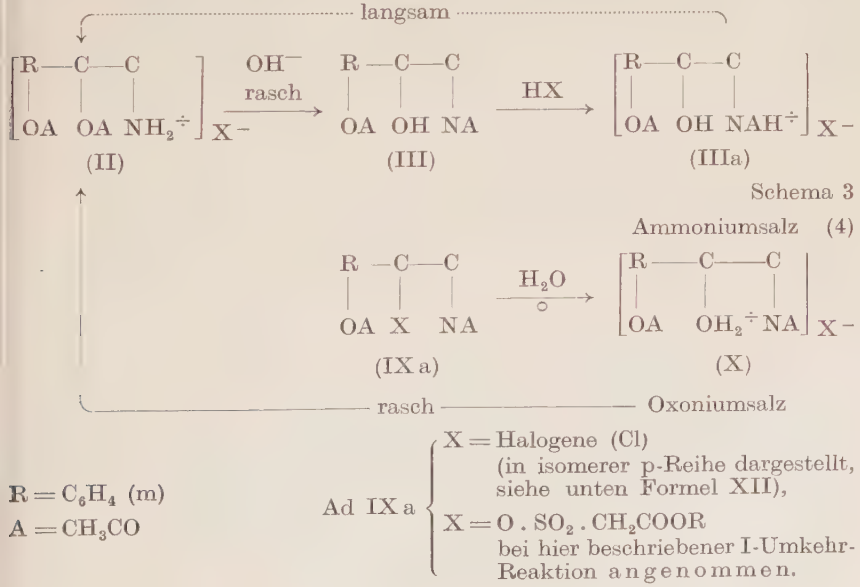
Tabelle 1. Konstanten der Base (I) und ihrer Acetylderivate Formeln II bis VI.

Abgekürzte Formeln	R—C—C O O N	Schmp. Base	Schmp. HCl	$[\alpha]_D$
(I)	H H H	177°	143°	Hydrochlorid in W — 47° (W) (— 56° auf Base ber.)
(II)	A A A	—	145°	— 69° (W)
(III)	A H A	76°	—	— 15° (M)
(IV)	H A H	—	175°	— 69° (W)
(V)	H H A	175°	—	—48° (M), —48° (Py)
(VI)	A A A	Öl	—	—46° (M), —57° (Py)

Über die Darstellung dieser Acetylprodukte und deren gegenseitige Verknüpfung wurde in der vorhergehenden Mittlg.[1] berichtet. Die davon hier interessierenden Ergebnisse sind:

1. Bei keiner der beobachteten Reaktionen am Carbinolhydroxyl der Base I [Acetylierung, Partial- oder Totalverseifung zum Ausgangsmaterial Carbinolbase (I), Acetylwanderung O → N] wurde ein *Konfigurationswechsel* beobachtet.

2. Über die Beziehungen zwischen den beiden Diacetylderivaten, dem Methylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinol-acetat (II) und dem N-Acetylmethylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinol (III) hinsichtlich des Eintrittes von Acetylwanderungen *O → N und N → O*, unterrichte folgendes Schema (3):



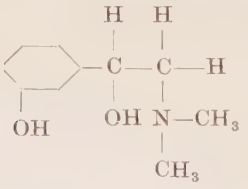
R = C_6H_4 (m)
A = CH_3CO

Ad IX a
- X = Halogene (Cl) (in isomerer p-Reihe dargestellt, siehe unten Formel XII),
- X = O . SO_2 . CH_2COOR bei hier beschriebener I-Umkehr-Reaktion angenommen.

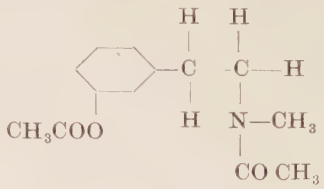
Das Diacetylderivat II ist nur in Form von Salzen beständig, und in Salzform aus wäßriger Lösung über das in Essigester lösliche Pikrat isolierbar, welches wieder mit ätherischer Salzsäure in das II-Chlorhydrat verwandelt werden kann. (Bei unvorsichtiger Behandlung tritt Verseifung des phenolischen Acetylrestes ein und es resultiert IV, das Monocarbinolacetatchlorhydrat.)

Das Diacetylderivat II (und ähnlich das Monoacetylderivat IV) erleiden mit Alkalien eine rasche, in Pufferlösungen ($p_H = 7$) eine langsame Acetylumlagerung O → N zu den nicht mehr basischen isomeren Diacetaten (III) bzw. (V). Eine Reversion der Acetylwanderung (N → O) am Diacetat (III → II) zu erzielen, wie sie an weniger gegen Verseifung empfindlichen Substraten beschrieben wurde, gelang uns durch schonende Mineralsäureeinwirkung (20°, kurze Zeit) nicht. Es wurde ein kristallines Chlorhydrat gewonnen, in welchem wir auf Grund der starken Hydrolyse in Wasser ein Addukt vom *Ammoniumtyp* der Formel (IIIa) annehmen. Auch Sulfoessigsäure, die wie gezeigt wird, das invertierende Agens der hier untersuchten Reaktion vorstellt, vermag in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur am Diacetat III keine Acetylwanderung N → O zu bewirken (vgl. Vers. 11 im exper. Teil). Nach *Welsh*[9] vollzieht sich die Umlagerung (IIIa)-ähnlicher Addukte in saurer *Lösung* bei 20° im Laufe von Tagen, in Substanzschmelze bei *100°* aber rasch.

Weiterhin wurde für die vorliegende Untersuchung die in voriger Arbeit erwähnte Verbindung, das (+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol VII[1] und die dem Diacetat III entsprechende Desoxyverbindung, das O,N-Diacetat des 3-Oxyphenyl-methyl-äthylamin (VIII), benötigt. Letzteres wurde aus dem in einer früheren Mitteilung[10] beschriebenen 3-Acetoxyphenyl-methyl-äthylamin dargestellt (Vers. 14).



VII



VIII

Untersuchung der Umkehrreaktion.

Die Untersuchung der Umkehrreaktion ergab das im folgenden darzustellende Reaktionsbild, welches sich zum Großteil auf *präparative* Beweise gründet, unseres Erachtens das Geschehen richtig wiedergibt, in einzelnen Punkten aber noch hypothetischen Charakter besitzt.

[9] *Welsh*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 128 (1947).
[10] 5. Mittlg., Mh. Chem. **78**, 82 (1947).

Zur Aufarbeitung der Inversionsversuche: Zur Gewinnung noch *acetylierter Zwischenprodukte* wurde der Eindampfrest der anhydrischen Phase nicht sauer verseift, sondern in Wasser aufgenommen. Aus solchen kongosauer reagierenden Lösungen lassen sich durch Alkalisieren mit Soda bereits *invertierte*, noch acetylierte Derivate der Base zur Abscheidung bringen, falls mit mindestens 1 Mol Schwefelsäure (Sulfoessigsäure) in Essigsäureanhydrid bei mindestens 100° gearbeitet worden war. Als Hauptprodukt wurde kristallines III erhalten, daneben das Triacetat VI oft beobachtet. Es ist anzunehmen, daß beide Verbindungen aus in saurer Lösung vorliegendem II-Salz durch Alkalisieren hervorgehen, VI infolge zusätzlicher Acetylierung durch nicht restlos entferntes Essigsäureanhydrid (vgl. Modellversuche vorige Mittlg.).

Bei Versuchen hingegen, die zu *keiner Inversion* führten [katalytische Mengen Schwefelsäure in der *Hitze* (Vers. 1), molare Mengen Sulfoessigsäure-Essigsäureanhydrid in der *Kälte* (Vers. 6)], wurde bei ähnlicher Aufarbeitung *nur* das peracetylierte Basenderivat VI nachgewiesen. Das heißt: die normale Acetylierung ohne Inversion zeigt auch hinsichtlich der Reaktionsprodukte Unterschiede gegenüber der Acetylierung unter Inversion. Die im Beispiel der Patentanmeldung erwähnte *Kochung* des Eindampfrückstandes mit *verd. Schwefelsäure* ist somit nicht für den Eintritt der Inversion nötig. Zur Erzielung acetylfreier Produkte genügt sogar das Kochen der sauer reagierenden wäßrigen Lösung des Eindampfrestes allein.

Die experimentellen Ergebnisse, auf Grund welcher eine Beantwortung der drei obenerwähnten Punkte des Untersuchungszieles versucht wird, seien folgend gegliedert:

1. Ermittlung des invertierenden Agens;
2. konstitutionelle Vorbedingungen der Reaktion;
3. Konstitution des ersten, in *wäßriger* Phase stabilen Zwischenproduktes (XI) und ungefährer Zeitpunkt der Inversion;
4. Reaktion des in der *anhydrischen* Phase gebildeten Zwischenproduktes (IX) mit Wasser und seine Konstitution;
5. Wahrscheinlichkeitsbeweis für den Ort des Konfigurationswechsels in der Reaktionsfolge (+)-Base I → IX → X → XI → (—)-Base I (vgl. Formelübersicht zur Umkehrreaktion).

1. Invertierendes Agens ist Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid bzw. die aus diesen Komponenten sich bildende *Sulfoessigsäure*, welche, in mindestens *molaren* Mengen angewendet, den Eintritt der Reaktion, beginnend bei Temperaturen von über 100°, hervorruft. (Vielleicht ist jedoch als eigentliche Reaktionsform ein aus Sulfoessigsäure und Essigsäureanhydrid sich bildendes Anhydrid anzunehmen.)

Beweisende Versuche. Ein durch Kochen von 1-Base mit Essigsäureanhydrid und *katalytischen* Mengen Schwefelsäure gemachter Versuch ergab

bei alkalischer Aufarbeitung das ölige, nicht invertierte Peracetylprodukt VI, das mit verd. Schwefelsäure zu unverändertem I verseifbar ist (Vers. 1, gleichzeitig erneuter Beweis für die konfigurative Beständigkeit von I bei normaler Veresterung und Verseifung). – Eine analoge Versuchsanordnung mit *1 Mol* Schwefelsäure ergibt jedoch bei alkalischer Aufarbeitung kristallisiertes III in invertierter Form, neben wenig invertiertem VI (Vers. 2). — Weitere Steigerung der Schwefelsäuremenge bis zu 2 Mol ändert nicht wesentlich Reaktionsbild und Ausbeute. Mit 1 Mol Schwefelsäure wird somit ein gegen weitere Säurezugabe stabiles Zwischenprodukt gebildet (Vers. 3). — Konz. Schwefelsäure allein bei 20° vernichtet die opt. Aktivität der Base, unentschieden blieb, ob durch Racemisation oder Vernichtung des Asymmetriezentrums (Vers. 4, vgl. auch Racemisation von Octanol-2-acetat in Eg. durch konz. H_2SO_4).[11]

Als nächstes wurde bewiesen, daß als eigentliches Agens der *Walden*-Umkehr *Sulfoessigsäure* $HO_3S \cdot CH_2 \cdot COOH$, die sich nach *Stillich*[12] aus Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure sehr leicht bildet, an Stelle dieser wirkt; denn in dem mit Wasser aufgenommenen Eindampfrest des Reaktionsproduktes konnte einerseits Sulfoessigsäure als *Barium- oder Strontiumsalz* in Ausbeuten über 70% gefunden werden (Vers. 2 und 13), anderseits bewirken sowohl Essigsäureanhydrid-Schwefelsäuregemische, die bis zum Verschwinden der SO_4''-Reaktion (nach W-Aufnahme), also bis zur Bildung einer Schwefelsäure-Essigsäureanhydridverbindung[12a] erhitzt waren (Vers. 5), als auch nach *Stillich* hergestellte kristalline Sulfoessigsäure in Essigsäureanhydridlösung die Inversion, allerdings nicht ohne Wärmezufuhr (Vers. 6 und 7). *Sulfoessigsäure* oder ein uns nicht bekanntes Reaktionsprodukt derselben mit Essigsäureanhydrid ist somit das *essentielle Agens* und die Inversion nicht an die Bildung der Sulfoessigsäure gebunden.

2. *Konstitutionelle Vorbedingungen der Inversion.* Es zeigte sich, daß die Reaktion auf Phenylalkanolamine mit *sekundärer* (und vermutlich *primärer* Aminogruppe) beschränkt ist. Phenylalkanolamine mit *tertiärer* Aminogruppe lassen sich nicht invertieren. — Acetylderivate der Base I wie das Diacetat III und das Triacetat VI, sind wie die Base selbst invertierbar. Die zur Inversion führende Reaktion ist also nicht an einen Acetylierungsvorgang der Methylaminogruppe oder des Seitenkettenhydroxyls gebunden.

Beweisende Versuche. Der unter gleichen Bedingungen wie an der Methylaminobase (I) vorgenommene Versuch der Inversion des (+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols (VIII) mit tertiärer Aminogruppe liefert das nicht invertierte Ausgangsmaterial mit einem gewissen Verlust an opt. Reinheit zurück (Vers. 10). Als naheliegende Erklärung sei angenommen, daß bei dem Carbinol mit *tertiärer* Aminogruppe (VII) die Sulfoessigsäure salzartig gebunden und so der Reaktion entzogen wird. Dies ist bei dem Methylaminocarbinol (I) wahrscheinlich deshalb nicht möglich, weil es — wie Modellversuche der vorigen Mittlg.[1] zeigen — mit Essigsäureanhydrid äußerst rasch zuerst zum nicht mehr basischen N-Acetylderivat (V) reagiert. —

[11] *J. Kenyon*, Nature (London) **148**, 196 (1941).

[12] *Stillich*, J. prakt. Chem. (2) **73**, 538 (1906); Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1245 (1905).

[12a] *W. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2289 (1921).

Versuche, die Inversion der Dimethylaminobase durch Umsatz mit 2 Mol Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid zu erzielen, konnten leider nicht mehr durchgeführt werden.

Die Inversion der völlig oder teilweise acetylierten Carbinolderivate (III) und (VI) ist in den Vers. 8 und 9 beschrieben. Die alkalisch gemachte Aufarbeitung des Vers. mit dem Diacetat III lieferte *invertiertes* Ausgangsmaterial III, was ein besonders paradoxes Reaktionsbild ergibt. Da bei der durch Soda in der Kälte erfolgten Abscheidung von III keine Verseifung einer *normalen* Estergruppe anzunehmen ist, hat es den Anschein, als ob eine Inversionsreaktion ohne Substitutionsreaktion erfolgt sei!

3. *Konstitution des ersten in wäßriger Phase stabilen Zwischenproduktes XI und (ungefährer) Zeitpunkt der Inversion. Die Stabilität des in anhydrischer Phase gebildeten Zwischenproduktes (IX).* a) Das erste in *wäßriger* Phase stabile Reaktionsprodukt ist das *sulfoessigsaure Salz* des *invertierten O-Diacetylderivats* (XI) (Methylaminomethyl-3-acetoxyphenylcarbinolacetat).

b) Die Inversion muß in der anhydrischen Phase der Reaktionsfolge oder beim Lösen des Trockenrestes derselben (IX) in Wasser von 20° stattfinden.

c) Das Zwischenprodukt IX ist enorm feuchtigkeitsempfindlich und nur in absol. Lösungsmitteln, wie Aceton und Chloroform, einigermaßen stabil.

Beweisende Versuche. a) Aus der wäßrigen Lösung des Eindampfrestes sind nach opt. verfolgter, beendeter Drehungsänderung (siehe unten) durch Essigester keine erfahrungsgemäß mit diesem Lösungsmittel leicht extrahierbaren N-Acetylverbindungen, wie III, V, VI, zu gewinnen. Sodalösung fällt hingegen in zirka 60% Ausbeute opt. reines invertiertes O,N-Diacetat III. Diese Verbindung muß sich daher aus einer *primär* in der wäßrigen Lösung vorhandenen O-Diacetylverbindung (II) der Base im Zuge der Acetylwanderung O → N gebildet haben. Das Anion der II-Base ist Sulfoessigsäure (Vers. 13).

Das Vorliegen von II-Sulfoacetat in der wäßrigen Lösung ist bewiesen durch Ätherextraktion einer mit Na-Pikrat versetzten Lösung bei p_H 2 und Umwandlung des Rohpikrates in das opt. reine invertierte O-Diacetylhydrochlorid II, in einer Ausbeute von 45%. Die gewählten Versuchsbedingungen schließen Acetylierungen oder Acetylverschiebungen aus (Modellvers. 11, 11a und Vers. 12).

Diese Kenntnis der Natur des in *wäßriger* Lösung stabil vorliegenden Reaktionsproduktes XI läßt aber keinen Rückschluß auf die Konstitution des im Eindampfrest (anhydrische Phase) vor der Wasserbehandlung vorliegenden *Zwischenproduktes IX* zu.

b) Es gelang nun nicht, dieses Zwischenprodukt (IX) in definierter Form zu isolieren, was seinen Grund in seiner gleich näher zu besprechenden enormen *Feuchtigkeitsempfindlichkeit* haben dürfte. Der harzartige, in hydroxylhältigen Lösungsmitteln, Chloroform und Aceton leicht lösliche Eindampfrest konnte aus wasserfreien organischen Lösungsmitteln nur amorph umgefällt werden. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Zwischenproduktes wurde durch die richtige Beobachtung erkannt, daß die *Auflösung* des Trockenrestes der

anhydrischen Reaktionsphase in *Wasser* von einem *markanten und raschen Wechsel des Drehwinkels* von (+) auf (−) begleitet ist. Der Drehsinn ist anfangs gleichsinnig mit dem eingesetzten Ausgangsmaterial (die zeitliche Änderung des Drehwinkels entspricht einer Reaktion erster Ordnung, siehe Abb. 1). Das bedeutet somit: Die Auflösung des Trockenrestes in Wasser stellt eine chemische Reaktion (Hydrolyse), und zwar wahrscheinlichst einen Angriff direkt auf das Asymmetriezentrum vor. — Weil die erste in wäßriger Lösung stabile Verbindung (XI) bereits invertiert ist, muß die während des Auflösens erfolgte Reaktion ident mit der zweiten der beiden zu einer *Walden*schen Umkehr gehörenden Reaktionen sein. Wahrscheinlich ist sie mit der Konfigurationsänderung selbst ident (siehe unten).

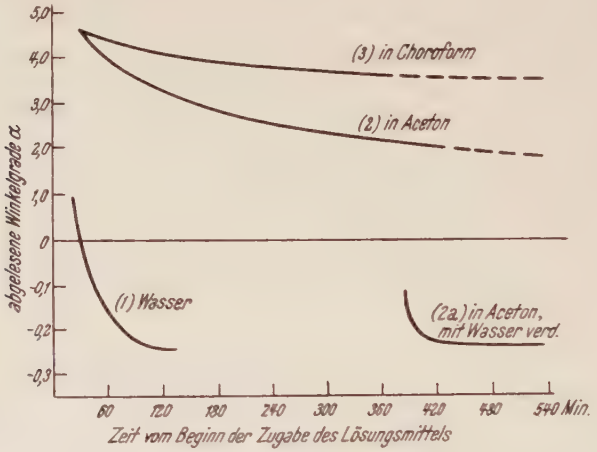


Abb. 1. Stabilität des Zwischenproduktes IX in Chloroform, Aceton und Wasser.

Der Versuch zeigt folgendes: Die kohlegeklärte wäßrige Lösung des Eindampfrestes einer (+)-I-Baseninversion zeigt 20 Min. nach Beginn der Wasserzugabe einen von + 1° binnen 5 Min. auf 0 fallenden Drehwinkel, der unter Vorzeichenänderung nach etwa 150 Min. den Endwert von — 2,37° erreicht. Nach dieser Zeit sind aus der wäßrigen Lösung nur mehr Derivate der (—)-Base zu isolieren (Vers. 12).

c) *Stabilität des anhydrischen Zwischenproduktes (IX) in möglichst wasserfreien organischen Lösungsmitteln (Aceton, Chloroform).* Diese dürfte durch deren Feuchtigkeitsgehalt bedingt sein und der im Vergleich zur wäßrigen Lösung sich stark verlangsamende Abfall des Drehvermögens dürfte dem Verbrauch der in das ursprünglich trockene Lösungsmittel im Zuge der Klärungsmaßnahmen gelangten Feuchtigkeit entsprechen.

Der Versuch zeigt folgendes: Wird der Eindampfrest statt in Wasser in absolutem Aceton aufgenommen, so zeigt sich ein viel höherer Drehwinkel $\alpha = + 4{,}5°$ desselben Sinnes und ebenfalls ein Absinken desselben, das aber beträchtlich *langsamer* ist als in wäßriger Lösung. Verdünnt man aber eine Probe der nach 3 Stunden noch — 2° zeigenden Lösung mit Wasser, so beobachtet man sofort eine (—)-Drehung, die sich rasch vergrößert und innerhalb weniger Min. den konstanten Endwert von — 2° zeigt (eine Überschlagrechnung zeigt, daß der Wassergehalt in mehr als 99%igem Aceton

enügen wurde, um die völlige Inversion des angesetzten Materials durchzuführen, Vers. 14). Optisch, das heißt also auch chemisch stabiler scheint er Sulfonester in reinstem (auch alkoholfreiem) Chloroform zu sein; man eobachtet einen (−)-Anfangswert von ungefähr gleicher Höhe wie in Aceton, er nur eben merklich sich ändert (Vers. 15 und Abb. 1).

4. a) *Die Konstitution des anhydrischen Zwischenproduktes (IX)* und b) *Mechanismus seiner Hydrolyse und Umlagerungsreaktion zu (XI), em in wäßriger Lösung stabilen invertierten Acetylderivat.* a) Das Zwischenrodukt IX muß an seinem Asymmetriezentrum einen Substituenten ragen, dessen Reaktivität die einer Carbinolhydroxyl- oder einer Carbinol-'arbonestergruppe weit übersteigt. Die wahrscheinlichste und mit den xper. Tatsachen am besten zu vereinbarende Annahme ist, daß das Zwischenprodukt IX einen *Sulfonsäureester* der Carbinolgruppe mit er Sulfonsäurefunktion der Sulfoessigsäure vorstellt. Die Methylaminoruppe liegt sicher in acetylierter Form vor, der Zustand der Carbonsäureunktion der Sulfoessigsäure (frei oder acetyliert) ist unsicher.

Die exper. Beweise sind neben der obenerwähnten, schon bei 20° or sich gehenden Hydrolyse vor allem der Befund, daß es durch Anwendung denkbar milder *Hydrogenolysebedingungen* (wasserfreie Acetonösung, Pd-Mohr, 20°) gelingt, das Zwischenprodukt IX in das kein symmetriezentrum mehr besitzende *Desoxy*derivat, das O,N-Diacetat es 3-Oxyphenyläthyl-N-methylamins (VIII), und Sulfoessigsäure zu palten (Vers. 14a). Das Vergleichspräparat VIII wurde seinerzeit aus ac. Diacetathydrochlorid (II) durch Hydrierung unter *schärferen* Bedingungen und anschließende Acetylierung gewonnen.[10] Fremde und igene Erfahrungen zeigen,[10] daß die katalytische Ablösung der Carbinolydroxylgruppe zu einem Desoxykörper nur an einer Carbinol-Esterruppe leicht durchführbar ist, unter welchen Mineralsäureester beonders hohe Reaktivität zeigen. Durch die geschilderte Bildungsweise er Verbindung (VIII) ist einerseits also der Nachweis der *Acetylmethylaminogruppe* in (IX) mit Sicherheit erbracht, der vornehmlich ich auf die Leichtigkeit der Hydrolysereaktion sich gründenden Annahme es *Vorliegens einer Sulfonestergruppe* am Carbinol jedoch eine neue tütze zugesellt.

Über die Verseifbarkeit von Estern der Sulfonsäurefunktion der ulfoessigsäure selbst liegen leider keine verwendbaren Angaben vor. Ester aliphatischer Alkohole der Methansulfonsäure werden durch heißes Wasser leicht verseift.[13] Toluolsulfonsäureester des Benzylalkohols und henylmethylcarbinols sind so reaktiv, daß sie kaum rein zu erhalten nd.[14] Diese Angaben stehen also in gutem Einklang mit der hier geäußer-

[13] *Billeter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2018 (1905).

[14] *Medwedew*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 131 (1932). — *Kenyon*, J. chem. oc. London **1933**, 174. — *Földi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 662 (1927).

ten Annahme. Daß an einem weiterhin vergleichbaren sauren *Carbinol-Schwefelsäureester* des Ephedrins[15] eine bedeutend erhöhte Beständigkeit gegen Hydrolyse beobachtet wurde, dürfte mit dessen Zwitterioncharakter (basische Methylaminogruppe) zusammenhängen.

b) *Mechanismus der Hydrolyse und Umlagerungsreaktion.* Verbindung der Körper (+)-IX und (—)-XI.

Dieser Übergang hat die Hydrolyse der Sulfonestergruppe und eine Acetylverschiebung N → O zum Inhalt. Es sei hier als wahrscheinlichst angenommen, daß als Primärprodukt der Hydrolyse ein instabiles Oxoniumsalz (X) auftrete, welches sich *rasch* in das sicher nachgewiesene Ammoniumsalz (XI) unter Acetylverschiebung umwandelt. Der hypothetisch angenommene Übergang (IX) → (X) entspricht in der Terminologie *Ingolds* einer Unterart des SN_2-Mechanismus (Substitutionsreaktion, nucleophil, bimolekular), welcher nach den bedeutenden Untersuchungen dieses Forschers und seiner Mitarbeiter *immer* mit einer *Walden*-Inversion verbunden ist.[16]

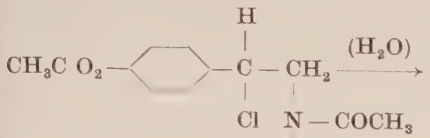
Als Analogiereaktion sei einer der für die Hydrolyse eines opt.-akt. Alkylchlorids in Betracht gezogenen Reaktionsmechanismen genannt:

$$H_2O + RCl \quad \overset{\circ}{\rightarrow} \quad (H_2\overset{+}{O}R) \cdot Cl^- \quad \rightarrow HOR + HCl \qquad \text{(Schema 4)}$$

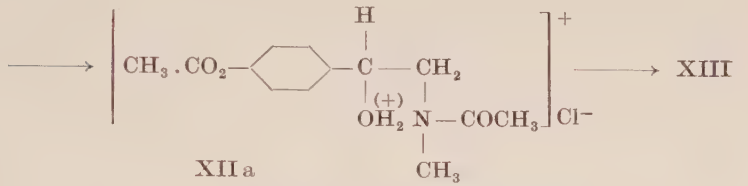
Reaktionen dieses Typs werden durch ionisierende Medien stark beschleunigt.[16] Mit diesen Tatsachen steht die von uns gefundene Abhängigkeit der Stabilität des Zwischenproduktes vom Lösungsmittel (Chloroform, Aceton, Wasser) in bestem Einklang. Wir glauben deshalb, daß die oben (Schema 3) erwähnten erfolgten Versuche, bei kurzer Reaktionsdauer und 20° unter dem Einfluß von Säuren eine Acetylwanderung N → O an dem O,N-Diacetylderivat (III) durchzuführen, keinen Einwand gegen eine in Analogie zum Schema 4 vorgenommene Formulierung vorstellen; ebensowenig unsere bisher erfolglosen Versuche, eine der Verbindung (X) analoge Chlorverbindung (IXa, Schema 3, X = Cl) darzustellen, die eine große Labilität aufweisen sollte. In noch nicht abgeschlossenen Versuchen in der isomeren 4-Oxyphenylalkanolaminreihe (Sympatol)[17] gelang es uns, eine kristallisierte Verbindung zu erhalten, der wir mit Vorbehalt die Konstitution eines analogen Chlorderivats (XII), *rac.* Acetylmethylamino-4-acetoxyphenylchlormethan, zuteilen möchten. Diese benzollösliche, sehr instabile Verbindung geht nun tatsächlich durch Feuchtigkeitseinfluß (Hydrolyse und Acetylwanderung N → O) in das durch eine frühere Arbeit[18] bekannte, benzol-

[15] *Emde*, Helv. chim. Acta **12**, 402 (1929).
[16] *Hughes*, Trans. Faraday Soc. **248**, 604 (1941).
[17] Unveröffentlichte Versuche mit *W. Koller*.
[18] 3. Mittlg., Mh. Chem. **77**, 386 (1947).

unlösliche O-Diacetylchlorhydrat, das Methylaminomethyl-4-acetoxyphenylcarbinol-acetat-hydrochlorid (XIII), über. Dafür sei folgende hypothetische Formulierung gebracht:

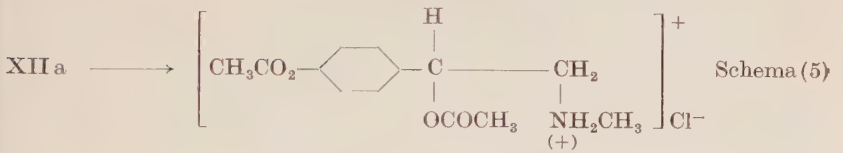


(XII)



XII a

hypoth., instabiles Oxoniumsalz



Ammoniumsalz (XIII)

Schema (5)

Sollte unsere Annahme bezüglich von XII und seiner Umwandlung in XIII richtig sein, so wäre die für die Umkehrreaktion gemachte Hypothese, nach welcher sich aus einer Verbindung vom Typ *IX* und Wasser sich ein rasch umlagerndes *Oxoniumsalz* bildet, aus dem O,N-Diacetylderivat (III) und Mineralsäure ein sich langsam umlagerndes, isomeres *Ammoniumsalz*, weitgehend gesichert (Schema 3 und Formelübersicht 6 zur Umkehrreaktion).

5. *Wahrscheinlichkeitsbeweis für den Ort des Konfigurationswechsels in der Reaktionsfolge*:

(+) Base (I) → (IX) —°→ (X) ⟶ (XI) ⟶ (—)-Base I (Gl. 6)

anhydrische Reaktionsphase — wäßrige Reaktionsphase

Das Auftreten einer Umkehr des Drehvermögens in einer zur Ausgangsverbindung wieder zurückführenden Reaktionsfolge ist möglich bei einmaligem, allgemein ungeradzahligem Konfigurationswechsel. Der Einfachheit halber sei ein *einmaliger* Wechsel angenommen (= ein einziges Zwischenprodukt der *Walden*-Inversion). Ein strenger Beweis für den *Ort* des Wechsels ist nun bekanntlich nur dann erbracht, wenn

es gelingt, das Zwischenprodukt der Inversionsreaktion aus dem einen Antipoden auf eine Weise zu bilden oder in den anderen Antipoden überzuführen, bei welcher ein Konfigurationswechsel infolge sicher erscheinender Nichtberührung des Asymmetriezentrums ausgeschlossen ist. Diese Beweisführung erscheint im hier betrachteten Beispiel wegen der *Labilität* des Zwischenproduktes und der unbekannten Natur des eigentlich in Reaktion tretenden Sulfoessigsäurederivats kaum durchführbar.

Statt dessen sei ein Wahrscheinlichkeitsbeweis für den Ort des Konfigurationswechsels gebracht, der als erste Prämisse die eingangs (Schema 2) erwähnte Inversion des Milchsäureäthylesters benützt. Das dem Milchsäureäthylester sicher konfigurationsgleiche Toluolsulfonesterderivat zeigt gleiches Vorzeichen der Drehung wie das Ausgangsmaterial. Gleiches Vorzeichen wie die eingesetzte Carbinolbase (I) zeigt nun auch das Sulfoessigsäureesterderivat (IX) der anhydrischen Reaktionsphase. — Als zweite Prämisse diene: Die Umwandlung des Sulfoessigsäureesterderivats (IX) durch Wasser in das darin stabile, salzartige O-Diacetylderivat (XI) der Carbinolbase kann unseres Erachtens am besten über das Oxoniumsalz (X) als Zwischenprodukt formuliert werden. Zu IX → X analoge Hydrolysereaktionen verlaufen aber erfahrungsgemäß unter Inversion.

Daraus läßt sich folgender Schluß ziehen: die Carbinolbase (I) und das in anhydrischer Phase angenommene Sulfoessigsäureesterderivat (IX) sind konfigurationsgleich und der die Inversion anzeigende Kreispfeil ist — die Sicherheit obiger Prämissen vorausgesetzt — zwischen (IX) und (X) zu setzen [Gl. (6) und Formelübersicht zur Umkehrreaktion]. Der in anhydrischer Phase gebildete Sulfonester IX ist darnach als *eigentliches Zwischenprodukt* der *Walden*schen Umkehr anzusehen, deren unter den mildesten Bedingungen durch Wasser bei 20° hervorgerufener Ablauf vor dem Beobachter am Polarisationsapparat in wenigen Min. vorüberzieht.

Reaktionsbedingungen (s. Formelübersicht S. 543).

I → IX: In Egan. mit 1 Mol H_2SO_4 oder 1 Mol $HO_3S \cdot CH_2COOH$ über 100°.

IX → VIII: Hydrogenolyse von roh. IX in Aceton am Pd-Mohr bei 20°.

IX → X → XI: Aufnahme des Eindampfrestes in Wasser von 20° (Umkehr des Drehungssinnes).

XI → I: Verseifung der Acetylgruppen bei saurem Eigen-p_H und 100°.

XI → III: Sodafällung des in Wasser aufgenommenen Eindampfrestes, 20°.

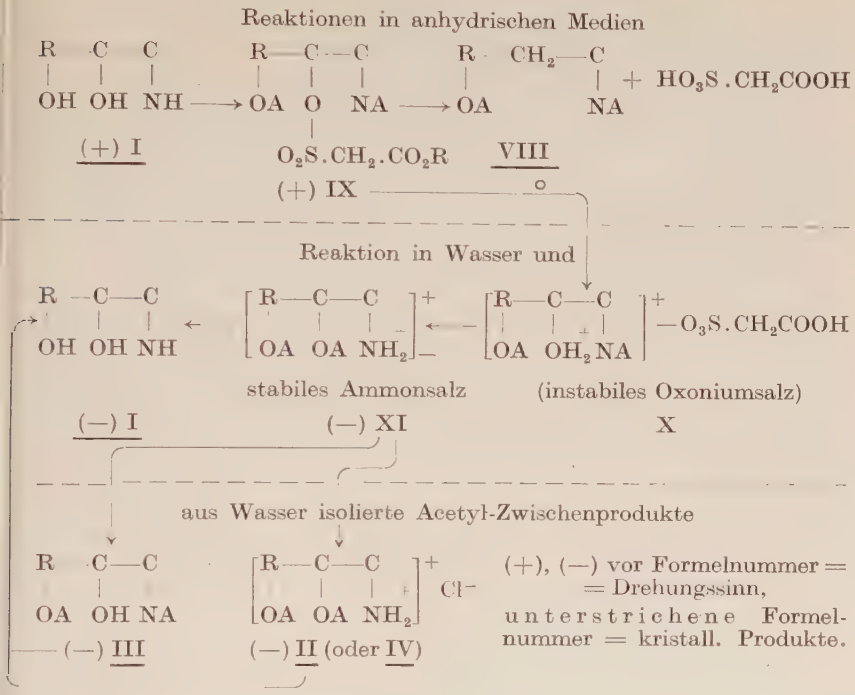
XI → II: Über das mit Äther extrahierte (in schwach saurem Medium gefällte Pikrat) und dessen Zerlegung mit Äther — HCl, 20°.

XI → IV: Entsteht bei weniger schonender Zerlegung des Pikrats.

II → I: Mineralsaure Verseifung der Acetylgruppen bei 100°.

III → I: Dasselbe.

Formelübersicht zur Umkehrreaktion.



Experimenteller Teil.

Versuche zu Abschnitt 1. Ermittlung des invertierenden Agens.

Die Bedeutung der konz. Schwefelsäure in der Reaktion nach *H. Leger-lotz*. Bezüglich der Drehwerte von I-Base und Chlorhydrat vgl. vorangehende Mittlg.[1]

Versuch 1. 2,5 g (+)-Base (I) wurden in 12,5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 0,1 bis 0,15 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach 1stündigem Rückflußkochen wurde bei 12 mm und anschließend 1 mm Hg und 100° der Eindampfrest hergestellt. Nach Zugabe von etwas Wasser und 10 ccm Sodalösung schied sich ein Öl ab, welches mit heißem Essigester aufgenommen wurde. 3,93 g Extrakt, welcher im Hochvak. bei einer Luftbadtemp. von 160 bis 180° destilliert wurde, weil Kristallisationsversuche keinen Erfolg brachten. Das Destillat (3,42 g) muß nach Sinn und Größe der Drehung nicht invertiertes Triacetylderivat der Base (VI) vorstellen. $[\alpha]_D^{20} = +40{,}6°$ (0,1621 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}66°$). — Überführung in (+)-I-Base: 3,26 g Öl wurden mit 10 ccm 2 n H_2SO_4 $3^1/_2$ Stdn. erhitzt, 4 ccm Ammoniak zugegeben und die Lösung im Vak. eingeengt. Auf Zugabe von weiteren 10 ccm NH_3 schied sich die Base aus. Das isolierte Rohprodukt wurde aus Alkohol umgelöst. Nach Schmp. und Drehung liegt nicht invertiertes Ausgangsmaterial vor. Schmp. 168 bis 171°. $[\alpha]_D^{23} = +48{,}8°$ (0,198 g Sbst. mit 1,2 ccm 1 n HCl ad 10 ccm Wasser).

Versuch 2. 2,5 g (+)-Base wurden in 12,5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit der kalt bereiteten Auflösung von 1,5 g konz. H_2SO_4 in 5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde rückflußerhitzt. Der wie im vorigen Beispiel hergestellte Eindampfrest wog 5,57 g und erwies sich im Wasser als leicht löslich mit kongosaurer Reaktion. 5,29 g des Harzes wurden mit 16 ccm 10%iger Sodalösung übergossen, wobei schwach alkalische Reaktion erreicht wurde. Nach Zugabe von weiteren 6 ccm Sodalösung trat Trübung und kristalline Abscheidung ein. Man isolierte 2,26 g Kristalle (gewaschen mit Eiswasser und im Vak. getrocknet), welche nach Schmp. und Mischprobe (75 bis 78°) sich als ident mit (—)-Acetyl-methylaminomethyl-3-acetoxyphenyl-carbinol (III) erwiesen. Auch die Drehung stimmte damit überein. $[\alpha]_D^{22} = -14{,}97°$ (0,4348 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}65°$).

Unter Anrechnung der Totalmenge an Reaktionsharz wurden somit 64% d. Th. an invertierter O,N-Diacetylverbindung erhalten. In den Mutterlaugen der Fällung ließen sich bei kongosaurer Reaktion Spuren von Sulfat fällen, hingegen bei schwach alkalischer Reaktion und Zugabe von Bariumchlorid und 95%igem Alkohol 2,98 g Bariumsulfoacetat entsprechend zirka 65% d. Th.

Versuch 3. Mit 1,5 Mol H_2SO_4. 2,5 g (+)-Base wurden mit 12,5 ccm Essigsäureanhydrid, 2,25 g konz. Schwefelsäure, gelöst in 7,5 ccm Essigsäureanhydrid, ohne starke Kühlung beim Beginn, jedoch sonst wie im vorigen Versuch beschrieben, zur Reaktion gebracht. Der Trockenrückstand wurde diesmal mit 43 ccm $^1/_2$ n HCl 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Die mit Kohle geklärte Lösung wurde mit 5 ccm konz. Ammoniak bis auf schwach lackmussaure Reaktion gebracht und im Vak. zum Sirup eingeengt, welcher mit 10 ccm einer Auflösung von Chlorammon in konz. Ammoniak (160 g auf 500 ccm) die kristalline Base abschied. Die Rohfällung wurde isoliert und aus 15 ccm Wasser umgelöst. 1,66 g (67% d. Th.) (—)-Base vom $[\alpha]_D^{25} = -47{,}2°$ (0,2061 g Sbst. mit 1,5 ccm 1 n HCl ad 10 ccm Wasser, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -1{,}184°$, auf Chlorhydrat umgerechnet).

Ein ähnlicher Versuch mit 2 Mol Schwefelsäure ergab in einer Ausbeute von 79% eine Base vom Drehwert $[\alpha]_D^{25} = -45{,}7°$ (auf Hydrochlorid umgerechnet).

Versuch 4. Einwirkung von konz. H_2SO_4 ohne Essigsäureanhydrid. 0,166 g (—)-Base wurden in 1 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und verrührt, bis nach kurzer Zeit Lösung erzielt war. Nach $^1/_2$stündigem Stehen bei Zimmertemp. wurde der Ansatz in Eiswasser eingetragen und auf 10 ccm aufgefüllt. Es ließ sich darauf keine optische Aktivität mehr feststellen. — Zum Vergleich wurde dieselbe Menge Base in einem Gemisch von 1 ccm konz. Schwefelsäure ad 10 ccm Wasser gelöst, wobei ein Drehwert von $[\alpha]_D^{23} = -41{,}8°$ (1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}85°$, umgerechnet auf Hydrochlorid festgestellt werden konnte.

Versuch 5. Inversionsversuch mit *nicht isolierter* Sulfoessigsäure. 3 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid wurden für sich auf 10° abgekühlt und dann unter ständiger Kühlung die Schwefelsäure zum Anhydrid gegeben, wobei die Temp. 0° nicht überstieg. Darnach wurde im Ölbad 3 Stdn. auf 75° erhitzt, wobei starke Braunfärbung eintrat. Eine Probe von 2 ccm wurde mit 10 ccm Wasser 1 Stde. Rückfluß-erhitzt. Es ließ sich nach dem Erkalten in der stark kongosauren Lösung kein Sulfation

mehr nachweisen, das heißt in 3stündigem Erhitzen von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure wird letztere völlig umgesetzt.

5 g (+)-Base wurden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und eine wie im vorigen Versuch beschriebene und erhitzte Mischung von 3 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach 1stündigem Erhitzen des Ansatzes am Rückflußkühler wurde der wie üblich hergestellte Trockenrest mit 10%iger Sodalösung alkalisiert und die essigesterlöslichen Anteile (7,07 g) im Hochvak. bei einer Luftbadtemp. von zirka 170 bis 200° isoliert. 4,34 g Öl vom $[\alpha]_D^{23} = -18{,}53°$ (0,2428 g Sbst. ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}45°$). In dem vermutlich ein Gemisch aus invertiertem Diacetylderivat (III) und Triacetylderivat (VI) vorstellenden Produkt konnten nach nochmaliger Hochvakuumdestillation und Kristallisation kleine Mengen des Diacetylderivates (III) nachgewiesen werden.

Versuch 6. Versuch mit kristallisierter Sulfoessigsäure, ohne Erhitzen. 2,5 g (+)-Base wurden in 12,5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 g Sulfoessigsäure versetzt, wobei die Temp. stark anstieg. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Der schonend hergestellte Eindampfrest wurde mit 50 ccm 10%iger Sodalösung und Essigester aufgenommen, wobei man noch die wäßrige Lösung mit Ammonsulfat sättigte. 2,33 g Öl, welches bei 160 bis 180° Luftbadtemp. im Hochvak. überging. 2,05 g Destillat, in welchem qualitativ kein Schwefel nachweisbar war, und welches nach seiner Drehung *nicht invertiertes* (+)-Triacetylderivat (VI) vorstellen muß. $[\alpha]_D^{23} = +46{,}8°$ (0,1735 g Sbst. ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}81°$).

Versuch 7. Versuch mit kristallisierter Sulfoessigsäure unter Erhitzen. Ein genau wie im vorigen Vers. gemachter, aber 1 Stde. im Bade von 140° rückflußerhitzter Ansatz ergab hingegen bei gleicher Aufarbeitung ein Hochvakuumdestillat, welches, nach der Drehung zu schließen, ein Gemisch von *invertiertem* Diacetylderivat (III) und Triacetylderivat (VI) vorstellt, wobei wie im Vers. 5 das *Di*acetylderivat aber überwiegt. $[\alpha]_D^{24} = -21{,}6°$ (0,206 g Öl ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}45°$).

Versuche zu Abschnitt 2. Konstitutionelle Vorbedingungen der Inversion.

Versuch 8. Inversion des (—)-O,N-Diacetylderivates (III). 2,51 g (—)-Diacetylderivat wurden mit 8,4 ccm Essigsäureanhydrid zu der Mischung von 1,05 g konz. Schwefelsäure und 4,34 ccm Essigsäureanhydrid gegeben und der Ansatz 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die wie vorhin gemachte alkalische Aufarbeitung lieferte 1,07 g Kristalle, welche, aus Aceton-Äther umgelöst, 0,92 g vom Schmp. 79° und der Drehung von $[\alpha]_D^{24} = +13{,}5°$ (0,1849 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}25°$) ergaben. Es liegt somit das invertierte O,N-Diacetylderivat (III) vor. Aus den Mutterlaugen des Kristallisats konnte nach Hochvakuumdestillation ein Öl erhalten werden, welches nach seiner Drehung ein Gemisch von der eben erwähnten Verbindung mit dem gleichfalls invertierten Triacetylderivat (VI) vorstellen dürfte. $[\alpha]_D^{24} = +29°$ (0,1754 g Öl ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}51°$).

Versuch 9. Inversion des (—)-O,N-Triacetylderivats (VI). 2,85 g des amorphen (—)-Triacetylderivats, mit 8,5 ccm Essigsäureanhydrid übergossen, wurden nach der Zugabe von 0,98 g konz. Schwefelsäure und 3,3 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. im Bad von 150° Rückfluß-erhitzt. Der Eindampfrest (3,87 g Harz) wurde in Wasser leicht gelöst. Die deutlich kongosauer

reagierende Lösung gab an Essigester nur 0,16 g Substanz ab. Nach dem Alkalisieren der wäßrigen Lösung mit 10 ccm 50%iger Pottasche wurden hingegen durch Essigesterextraktion 2,10 g Rohprodukt erhalten, welche nach der Kristallisation aus Aceton-Äther 1,52 g Kristalle vom Schmp. 74° ergaben. Die Mischprobe und die Drehung bewiesen, daß noch nicht ganz reines invertiertes (+)-O-Diacetylderivat (III) vorliege. $[\alpha]_D^{24} = +10{,}44°$ in Methanol.

Versuch 10. Inversionsversuch am (+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol (VIII). 2,5 g (+)-Base ($[\alpha]_D^{20} = +64{,}65°$) wurden in 11 ccm Essigsäureanhydrid fast gelöst und ein eiskaltes Gemisch von 1,76 g konz. Schwefelsäure und 4 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt. Nach 1stündigem Erhitzen auf 160° Badtemp. wurde der Trockenrest im Vak. hergestellt und dieser zur Verseifung mit 15 ccm 2,3 n Schwefelsäure 2 Stdn. im Bade von 130° Rückfluß-erhitzt. Die klare braune Lösung wurde mit Ammonsulfat gesättigt, mit konz. Ammoniak alkalisiert und mit Äther umgeschüttelt. Aus der Ätherlösung wurde die Base in verd. Schwefelsäure getrieben und aus dieser wäßrigen Lösung durch Alkalisieren wieder mit Äther aufgenommen. 2,48 g amorphe Base, welche aus Äther-Petroläther 1,27 g Kristalle ergab. Nach Schmp. und Drehung enthält diese Fraktion eine Verunreinigung an *rac.* Base, denn eine Mischung von (+)-Base und *rac.* Base 1 : 1 vergleichsweise hergestellt, zeigt einen ähnlichen Schmp., dessen völlige Klärung erst bei 112° zu beobachten ist. Die erhaltenen Kristalle schmolzen bei 87 bis 111° und zeigten ein $[\alpha]_D^{20} = +45{,}9°$ (0,135 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}62°$). Aus der Mutterlauge der ersten Kristallfraktion konnte nach Hochvakuumdestillation 0,64 g ölige Base isoliert werden, welche, in gleicher Weise umkristallisiert, 0,51 g kristallisiertes reines Ausgangsmaterial vorstellt. Schmp. 83 bis 86°, $[\alpha]_D^{20} = +65{,}7°$ (0,175 g ad 10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +1{,}15°$). Total wurden somit 77% an kristallisiertem Ausgangsmaterial rückerhalten, von welchem 34% optisch rein, 66,8% hingegen teilweise racemisiert waren.

Versuche zu Abschnitt 3 und 4. Das in wäßriger Lösung stabile Zwischenprodukt der Walden-Inversion (XI).

Versuch 11. Modellversuch zur Pikratbildung am O,N-Diacetylderivat (III) in sulfoessigsaurer Lösung. 0,50 g (−)-O,N-Diacetylderivat wurden in heißem Wasser gelöst, zu 0,32 g kristallisierter Sulfoessigsäurelösung gegeben und auf 50 ccm gefüllt. $[\alpha]_D^{20} = +9°$ (2-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}18°$, nach Stehen über Nacht $+0{,}15°$). 48,5 ccm der Lösung wurden mit Äther ausgezogen. Die zwei Auszüge lieferten 35 mg an unverändertem Ausgangsmaterial (keine Acetylwanderung). 48,5 ccm der Lösung wurden nun weiterhin mit einer Lösung von 0,46 g Pikrinsäure in 8 ccm Wasser und 2 ccm 1 n NaOH versetzt, wobei *keine* Trübung entstand. Der Ätherauszug ergab 0,16 g Kristalle, welche reine Pikrinsäure vorstellten.

Versuch 11a. Modellversuch zur Pikratbildung am O-Diacetylhydrochlorid (II) in sulfoessigsaurer Lösung. 0,57 g (−)-O-Diacetylhydrochlorid wurden mit 310 mg Sulfoessigsäure auf 50 ccm aufgefüllt und, in Parallele mit dem vorigen Vers., die Lösung mit Äther ausgezogen. Sodann gab man 460 mg Pikrinsäure, gelöst in 8 ccm Wasser und 2 ccm 1 n NaOH, zu. Es trat sofort eine *starke* Fällung ein, im Gegensatz zum vorigen Vers. Durch drei Ätherauszüge wurden insgesamt 575 mg an amorphem Pikrat gesammelt.

Man digerierte das Harz mit warmem Äther zur Entfernung von darin vorhandener Pikrinsäure und goß vom Ungelösten ab. Dieses wurde mit möglichst wenig Aceton warm gelöst und die Lösung in die etwa doppelte Menge ätherische HCl eingetragen, wodurch eine alsbald kristallisierende Fällung erhalten wurde. Nach zweimaligem Umlösen aus Aceton-Äther wurden 180 mg Kristalle vom Schmp. 144° erhalten, die nach der Mischprobe ident mit dem Ausgangsmaterial waren. $[\alpha]_D^{22} = -55{,}2°$ (77,8 mg ad 10 ccm Wasser, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}43°$).

Versuch 12. Polarimetrische Beobachtung der Reaktion des anhydrischen Zwischenproduktes IX mit Wasser. 10 g (+)-Adrianolbase (I) wurden mit 6,16 g konz. Schwefelsäure und 80 ccm Essigsäureanhydrid, wie mehrfach beschrieben, $1^1/_2$ Stdn. rückflußerhitzt. Der Ansatz wurde mit Essigsäureanhydrid auf 100 ccm justiert und darauf in vier gleiche Teile geteilt. Die Eindampfreste, welche durch scharfes Trocknen bei 100° und 1 mm-Vak. hergestellt worden waren, betrugen 5,82 g bis 6,20 g. Für das Vorliegen eines diacetylierten Sulfoessigesters der Base (Mol. 373) würden sich 5,58 g, hingegen für einen triacetylierten Sulfoessigester (Mol. 415) 6,21 g berechnen. Da mit einem schwer aus dem Harz zu entfernenden Essigsäureanhydridgehalt sicher gerechnet werden muß, dürfte eher das Di- als das Triacetylderivat vorliegen.

6,05 g wie oben beschrieben erhaltener Eindampfrest wurden mit 20 ccm Wasser von 10° unter Umschütteln binnen 8 Min. gelöst, 0,6 g Kohle zugegeben und über ein Kohlefilter abgesogen. Im auf 100 ccm justierten wasserklaren Filtrat wurde zunächst die Drehung bestimmt (1-dm-Rohr). 19 Min. nach dem Beginn der Auflösung des Eindampfrestes wurde die erste Ablesung vorgenommen und ein Winkel von $\alpha_D = +0{,}98°$ abgelesen, die weiteren Ablesungen wurden alle 3 Min. vorgenommen. Zwischen der 27. und 30. Min. vom Versuchsbeginn tritt der Vorzeichenwechsel ein und in der 123. Min. ist der Endwert von $-2{,}38°$ erreicht. Die weiteren Wertepaare können aus dem beiliegenden Kurvenbild entnommen werden.

Saure Aufarbeitung der Lösung nach beendeter Drehungsänderung auf das (−)-O-Diacetylhydrochlorid (II) über das Pikrat. Nach 3 Stdn. vom Versuchsbeginn an gerechnet wurden 92 ccm der Lösung (Eigen-$p_H \sim 2{,}4$) entsprechend einem Gehalt von 2,3 g Base, mit der ber. Menge Pikrinsäure (3,16 g), welche durch Zugabe von 10,5 ccm 1 n NaOH, das ist 20% weniger als das Äquivalent erfordert, und heißem Wasser ad 50 ccm gelöst worden war, versetzt, nachdem die Lösung der Base im Scheidetrichter vorher mit Äther überschichtet worden war. Man erhielt durch erschöpfende Extraktion der kochsalzgesättigten Lösung mit Äther 5,70 g amorphes Pikrat. Das p_H der wäßrigen Lösung betrug am Ende des Ausschüttelns 2,11 (das heißt es ist keine Acylwanderung anzunehmen). — Die Lösung von 5,70 g Harz in 10 ccm warmem Aceton wurde tropfenweise in 30 ccm HCl-Gas gesättigtem Äther eingetragen und durch Zugabe von 150 ccm absol. Äther die Fällung vervollständigt. Die von der Mutterlauge getrennte, durch Anreiben mit Äther und Aceton kristallisiert erhaltene Fällung wurde zunächst mit HCl-haltigem und schließlich mit reinem Äther gewaschen. 2,3 g noch gelb gefärbte Kristalle (78% d. Th.). Nach 2maliger Kristallisation aus Aceton-Äther 1,50 g vom Schmp. 145 bis 146° und gleiche Mischprobe mit II-Hydrochlorid desselben Schmp. Weitere Identifizierung durch negative Eisenchloridreaktion sowie Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -71°$ (0,1877 g ad 10 ccm Wasser, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -1{,}33°$).

Umwandlung des Rohpikrates in das Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinol-acetathydrochlorid (IV) unter Verseifung der m-Acetoxygruppe. 2,95 g eines wie im vorigen Vers. beschriebenen Rohpikrates wurden mit einem Gemisch von 10 ccm HCl-Gas gesättigtem Äther und 90 ccm absol. Äther über Nacht belassen. Man digerierte bis zum sichtlichen Umsatz des Harzes in Kristalle und wiederholte nach dem Abgießen der Lösung die Behandlung mit dem HCl-Gas-haltigen Äther 4- bis 5mal in *gelinder Wärme*, bis der Niederschlag pulvrig wurde. (Der Äther enthielt 1,60 g Pikrinsäure statt ber. 1,4 g. Das Rohpikrat enthält also freie Pikrinsäure.) Das rohe Hydrochlorid (1,14 g) wurde aus Aceton-Äther und schließlich aus absol. Alkohol umgelöst. 600 mg vom konst. Schmp. 175 bis 176°. Die Verbindung ist nach ihrem Schmp., Mischprobe, stark positiver Eisenchloridreaktion und Drehung ident mit dem Carbinolacetathydrochlorid IV (vgl. 7. Mittlg.). — Umwandlung des Carbinolacetathydrochlorids (IV), Schmp. 176°, in das O-Diacetylhydrochlorid (II): 150 mg der Verbindung wurden in 2 ccm HCl-Gas-gesättigtem Eisessig gelöst, mit 1 ccm Acetylchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der bei 1 mm hergestellte Trockenrest wurde mit Essigester und Äther zur Kristallisation gebracht. Man erhielt 150 mg vom Schmp. 146°, der auch nach dem Beimischen einer auf anderem Wege gewonnenen Probe unverändert blieb. Die nunmehr negative Eisenchloridreaktion und Drehung bestätigen die Annahme über die Natur der Verbindung. $[\alpha]_D^{20} = -63°$ (0,1335 g ad 10 ccm Wasser, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = -0{,}84°$).

Versuch 13. Alkalische Aufarbeitung des in Wasser aufgenommenen Eindampfrestes nach beendeter Drehungsänderung und Essigesterextraktion. 5,82 g nach Vers. 12 erhaltener Eindampfrest wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit Kohle geklärt. 2 Stdn. bei 20° belassen, konnten aus der Lösung (p_H = 2,2) durch 4malige Essigester- und 2malige Ätherextraktion nur 100 mg amorphes Material isoliert werden. Die wie in Vers. 2 durchgeführte alkalische Aufarbeitung ergab 59% Ausbeute an invertiertem III und 78% Bariumsulfoacetatmonohydrat.

Versuch 14. Zur Beständigkeit des Zwischenproduktes (IX) in Aceton und Aceton-Wasser-Mischung. 6,20 g des wie in Vers. 12 beschriebenen erhaltenen Eindampfrestes, entsprechend 2,5 g angesetzter (−)-Base wurden in 50 ccm absol. Aceton p. a., *Merck*, möglichst rasch (fast) völlig gelöst. Das nach Zugabe von 0,6 g Kohle erhaltene Filtrat wurde mit Aceton auf 100 ccm justiert. 30 Min. nach Beginn der Acetonzugabe wurde im 1-dm-Rohr ein Winkel von + 4,56° bestimmt, welcher nach 1 Stde. sich auf + 3,56° erniedrigt hatte. Nach 129 Min. war die weiter fortlaufend (vgl. Abb. 1, Kurve 2) abgelesene Drehung − 3,20°. Zu dieser Zeit zeigte die auf feuchtes Kongopapier gebrachte Lösung *keine* Reaktion. Ein inzwischen am Pd-Kontakt aushydrierter anderer Teil der Stammlösung (siehe unten) zeigte zur gleichen Zeit keine optische Aktivität mehr und reagierte auf feuchtes Kongopapier stark sauer. — Nach 374 Min. wurde ein anderer Teil (10 ccm) der Stammlösung, die nunmehr $\alpha = +2{,}13°$ zeigte, mit *Wasser* auf 25 ccm verdünnt und im 2-dm-Rohr sofort die Drehung bestimmt. Parallel waren 10 ccm mit *Aceton* auf 25 ccm verdünnt worden. Während die letzte Probe, umgerechnet auf die Konzentration der Stammlösung, einen mit dieser gut übereinstimmenden Winkel von $\alpha = -2{,}09°$ zeigte (der nur langsam abfiel, nach 95 Min. $\alpha = +1{,}85°$), zeigte die wasserverdünnte Probe sofortigen Vorzeichenwechsel, und zwar betrug die dem Wert von + 2,09° entsprechende Ablesung − 1,25° und vergrößerte sich binnen 20 Min. auf den dann konstant

bleibenden Endwert von — 2,22° (siehe Abb. 1, Kurve 2g). Dieser Endwert entspricht fast dem Endwert eines mit Wasser allein hergestellten Ansatzes (— 2,38° Kurve 1).

Versuch 14a. Hydrogenolyse des in Aceton gelösten anhydrischen Zwischenproduktes IX zu O,N-Diacetyl-3-oxyphenyläthyl-N-methylamin (VIII) und Sulfoessigsäure. 50 Min. nach Beginn der Lösung wurden 50 ccm der Aceton-Stammlösung zu 0,4 g Pd-Mohr, welches in 10 ccm Aceton aushydriert worden war, fließen gelassen. Binnen 15 Min. wurden bei 18° 80% der zu erwartenden Wasserstoffmenge aufgenommen, dann stoppte die Aufnahme. Das Filtrat vom Katalysator, welches deutlich saure Reaktion auf feuchtes Kongopapier und keine optische Aktivität mehr zeigte, wurde im Vak. in den Trockenrest verwandelt und dieser zwischen wäßriger Salzlösung und Äther verteilt. Die wäßrige Lösung trübte sich auf Zusatz von Bariumchlorid (Sulfoessigsäure). Die mit Bicarbonat gewaschene und getrocknete Ätherlösung hinterließ 1,5 g eines viskosen Öles, welches aus Petroläther kristallisiert, 1,29 g Kristalle von noch unscharfem Schmp. 75 bis 78° lieferte. Die Kristalle enthielten noch ein (+)-drehendes Basenderivat in sehr geringer Menge, vermutlich das Triacetylderivat (VI) (0,4089 g Sbst. ad 10 ccm Chloroform, 1-dm-Rohr, $\alpha_D = +0{,}09°$, $[\alpha]_D = +2{,}2°$). Zur Reinigung wurden 0,75 g mit Essigsäureanhydrid 1 Stde. rückflußgekocht und nach Entfernung des Acetylierungsmittels das Reaktionsprodukt bei 0,5 mm und 110 bis 120° Luftbadtemp. destilliert. Die aus dem Destillat durch absol. Äther erhaltenen Kristalle (0,550 g) zeigten keine optische Aktivität mehr. Der Schmp. 90 bis 92° blieb auch nach dem Beimischen einer gleich hoch schmelzenden Probe des wie nachstehend dargestellten O,N-Diacetylderivates unverändert.

Darstellung von O,N-Diacetyl-3-oxyphenyläthyl-N-methylamin (VIII) aus 3-Acetoxyphenyl-N-methyläthylaminhydrochlorid (vgl. 5. Mittlg.).[10] Aus 150 mg des Hydrochlorids wurde durch Pottaschelösung und Äther die Base gewonnen, welche durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert wurde. Das im Vak. von 0,1 mm bei einer Badtemp. von 110 bis 120° erhaltene Destillat gab aus Äther-Petroläther das kristalline Diacetat (VIII) vom Schmp. 90 bis 92°. Die Verbindung kann bei 0,5 mm im Molekularkolben aus dem Bad von 95° sublimiert werden.

$C_{13}H_{17}O_3N$ (235,28). Ber. N 5,95. Gef. N 6,33.

Versuch 15. Zur Beständigkeit des Zwischenproduktes (IX) in Chloroform. Ein 2,5 g (+)-Base entsprechender, nach Vers. 12 erhaltener Eindampfrest wurde mit 40 ccm reinstem alkoholfreien Chloroform in zirka 15 Min. bei 20° in Lösung gebracht. Die mit 1,2 g (bei 120° getrockneter) Knochenkohle geklärte Lösung wurde mit Chloroform auf 100 ccm justiert. 28 Min. nach Beginn der Chloroformzugabe konnte im 1-dm-Rohr die erste Drehungsablesung gemacht werden, die einen Wert von $\alpha_D = +4{,}56°$ ergab, welcher sich sehr langsam erniedrigte (vgl. Abb. 1, Kurve 3). Nach 24stündigem Stehen noch immer stark Rechtsdrehung $\alpha_D = +3{,}58°$. Mit in Chloroform gelöstem Diäthylamin scheint sofortige Reaktion des Zwischenproduktes einzutreten. 90 ccm der restlichen Stammlösung, in 9 ccm in Diäthylamin gelöstes Chloroform einfließen gelassen, zeigten im 1-dm-Rohr 75 Min. nach der Vermischung einen Drehwert von $\alpha_D = -2{,}78°$, der sich nicht weiter im Laufe einer Stunde veränderte.

Über das Laburnin, ein Alkaloid aus Cytisus laburnum.

Von

F. Galinovsky, H. Goldberger und M. Pöhm.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Die bekannte Giftigkeit des heimischen Goldregens (Cytisus laburnum) hat schon frühzeitig das Interesse der Chemiker auf die Inhaltsstoffe dieser Pflanze gelenkt. Trotz einer Reihe von Arbeiten, die über die Aufarbeitung des Samens von Cytisus laburnum erschienen sind,[1] ist nur ein einziges Alkaloid, das Cytisin, bekannt geworden. Nur *Husemann* und *Marmé* beschrieben in ihrer ersten Arbeit[1] ein zweites Alkaloid, das sie Laburnin nannten, das *Husemann* aber später[2] als verunreinigtes Cytisinnitrat erkannte.

Bei der fraktionierten Destillation des Rohalkaloidgemisches aus Cytisus laburnum[3] im Hochvakuum erkennt man aber sofort, daß außer dem Cytisin noch tiefer- und höhersiedende Basen vorhanden sind, deren Menge aber im Vergleich zum Cytisin als sehr gering bezeichnet werden kann. Wir haben nun aus der tiefersiedenden Alkaloidfraktion eine Base rein dargestellt, die im Rohalkaloidgemisch in einer Menge von durchschnittlich $1^1/_2\,\%$ enthalten ist. Wir wollen dieses neue Alkaloid des Goldregens Laburnin nennen. Die Eigenschaften und die Konstitution des Laburnins bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die gesamte im Vakuum von 0,01 Torr bei 80 bis 90° (Luftbadtemp.) übergehende Rohbase wurde zunächst über das gut kristallisierende, bei 174° schmelzende Pikrat gereinigt. Das reine Laburnin stellt ein

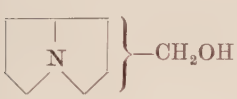
[1] *Husemann* und *Marmé*, Z. Chem. **1865**, 161. — *Husemann*, Z. Chem. **1869**, 677. — *A. Partheil*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 634 (1891); Arch. Pharmaz. **230**, 448 (1892). — *K. Buchka* und *A. Magelhaes*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 253 (1891). — *H. R. Ing*, J. chem. Soc. London **1931**, 2195.

[2] Neues Jb. Pharmaz. **31**, 193 (1869).

[3] Die Extraktion und Aufarbeitung der Rohalkaloide soll an anderer Stelle genau beschrieben werden.

farbloses, ziemlich bewegliches und hygroskopisches Öl dar. Es ist schwach rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +15{,}45°$ (in Äthanol). Zur weiteren Charakterisierung wurde das bei 182° schmelzende Pikrolonat hergestellt.

Die an der Base selbst und ihrem Pikrat und Pikrolonat durchgeführten Analysen stimmten gut auf die Formel $C_8H_{15}ON$. Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab ein aktives H-Atom. Bei der Umsetzung der Base mit Methyljodid wurde sofort ein Jodmethylat erhalten; der Stickstoff liegt daher im Laburnin in tertiärer Bindung vor und das aktive H-Atom muß demgemäß an den Sauerstoff gebunden sein, dem deshalb Hydroxylfunktion zukommt. Bei der Eliminierung des N-Atoms durch *Hofmann*schen Abbau der aus dem Jodmethylat des Laburnins hergestellten quartären Base konnte erst nach 3maligem Abbau ein N-freies Produkt erhalten werden. Aus allen diesen experimentellen Befunden war auf eine ringtertiäre Bindung des N-Atoms im Laburnin zu schließen. Für eine derartige Verbindung von der Formel $C_8H_{15}ON$ kamen dann die Strukturformeln I, II und III in Betracht, von denen die ersten zwei als Grundskelett einen Pyrrolizidinring enthalten, während III ein Derivat des Octahydroindolizins vorstellt.



I

II

III

Wir waren nun zuerst bestrebt, das Grundgerüst des Alkaloids selbst sicherzustellen. Wir führten zu diesem Zweck eine Oxydation des Laburnins mit Chromsäure durch. Eine Chromsäureoxydation sollte bei Verbindungen von der Formel II und III zuerst zu Ketonen, bei I dagegen zu einer Säure führen, die bei der Decarboxylierung Pyrrolizidin geben müßte. Der Oxydationsverlauf beim Laburnin ergab nun, daß eine Aminosäure gebildet wird; bei ihrer Decarboxylierung wurde eine ölige Base erhalten, deren Pikrat nach dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch war mit dem des Pyrrolizidins. Da das Pikrat des Pyrrolizidins nur unter Zersetzung schmilzt, haben wir zur Sicherung der Identität des Pikrats unserer Abbaubase mit dem Pikrat des synthetischen Pyrrolizidins[4] die eutektischen Temperaturen[5] beider Pikrate mit geeigneten anderen Stoffen bestimmt; die entsprechenden Eutektika stimmten überein.

Damit ist bewiesen, daß das Laburnin ein Abkömmling des Pyrrolizidins ist und, da die Oxydation zu einer Säure führt, gemäß Formel I

[4] *V. Prelog* und *S. Heimbach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1101 (1939). — *F. Galinovsky* und *A. Reichard*, ebenda **77**, 138 (1944).

[5] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

eine primäre Hydroxylgruppe besitzt. Unsere bisherigen Befunde weisen darauf hin, daß die —CH_2OH-Gruppe am C-Atom 1, also neben dem beiden Ringen gemeinsamen C-Atom angeordnet ist. Die völlige Klarstellung der Konstitution des Laburnins, deren Weg ja vorgezeichnet ist, wollen wir einer späteren Arbeit vorbehalten, sobald wir in den Besitz einer für die Klärung der noch ausständigen Fragen hinreichenden Menge des Alkaloids gelangt sind.

Es erscheint bemerkenswert, daß im Goldregen neben Cytisin eine Base vorkommt, wenn auch in geringer Menge, die sich nicht vom Norlupinan, sondern vom Pyrrolizidin, das die Senecioalkaloide und Alkaloide aus manchen Borraginaceen und Crotalariaarten als Grundskelett enthalten, ableitet. Es ist unseres Wissens das erstemal, daß Alkaloide dieser beiden verschiedenen Gruppen nebeneinander in einer Pflanze aufgefunden wurden.

Da die Alkaloide der letztgenannten Pflanzen in der Natur aber als Ester vorkommen, die bei der alkalischen Verseifung in Aminoalkohole und meist höhere aliphatische Säuren oder Terpensäuren, die sonst in der Natur nicht aufgefunden wurden, gespalten werden, haben wir festzustellen versucht, ob unsere Base nicht auch ursprünglich als Ester im Cytisus laburnum vorliegt. Wir haben deshalb einmal auch eine milde, stark saure und alkalische Reaktion sowie höhere Temperaturen vermeidende Extraktions- und Aufarbeitungsmethode verwendet, erhielten dabei aber wieder die Verbindung mit freier OH-Gruppe. Es spricht daher bis jetzt nichts dafür, daß die Base im Goldregen als Ester vorliegt.

G. Menschikov beschreibt in neueren, uns nur teilweise und im Auszug bekannten Arbeiten[6] das Spaltprodukt eines Alkaloids aus Trachelanthus korolkovi, das Trachelanthamidin, das nicht nur bezüglich der Molekularformel $C_8H_{15}ON$, sondern auch im Schmp. des Pikrats (174°) und des Pikrolonats (182°) mit den entsprechenden Daten des Laburnins übereinstimmt. Dagegen ist das Trachelanthamidin linksdrehend, $[\alpha]_D = -12{,}96°$ (ohne Angabe des Lösungsmittels). Was die Konstitution der Verbindung anlangt, so wird von *Menschikov* die gleiche Strukturformel angegeben, die von uns für das Laburnin in Betracht gezogen wird. Ob das Laburnin und das Trachelanthamidin optische Antipoden vorstellen, läßt sich aber heute noch nicht entscheiden.

Experimenteller Teil.

Reindarstellung des Laburnins.

Das aus Samen von Cytisus laburnum erhaltene Rohalkaloidgemisch wurde bei 0,01 Torr fraktioniert destilliert, wobei als erste Fraktion ein gelbliches Öl bei einer Luftbadtemp. von 80 bis 90° überging. Das Rohlaburnin wurde in Äther gelöst und durch Zusatz einer konz. alkohol. Pikrinsäurelösung das gut kristallisierende Pikrat gefällt. Es schmolz bei 172 bis 173°, der Schmp. stieg nach einmaligem Umlösen aus Äthanol auf 174° und blieb bei weiterem Umlösen konstant.

Zur Gewinnung des reinen Alkaloids wurden 1,108 g Pikrat mit verd.

[6] *G. P. Menschikov*, Chem. Abstr. **40**, 2141 (1946); **41**, 3092 (1947).

Cl zersetzt, die Pikrinsäure aus der sauren Lösung und anschließend as Laburnin aus der mit KOH alkalisch gemachten Lösung erschöpfend it Äther extrahiert. 0,694 g Pikrinsäure und 0,414 g Laburnin wurden erhalten (ber. 0,686 g Pikrinsäure und 0,422 g Laburnin). Die Base urde noch im Hochvak. destilliert und so als völlig farbloses, bewegliches nd hygroskopisches Öl, das nur schwachen Geruch aufweist, erhalten.

$C_8H_{15}ON$. Ber. C 68,03, H 10,71. Gef. C 67,87, H 10,50.

Aktiver Wasserstoff: 0,1213 g Laburnin gaben 21,04 ccm CH_4 (0°, 760 Torr); 07 akt. H-Atome.

Drehung: $\alpha_D^{18} = +0{,}60°$ (absol. Äthylalkohol, $c = 7{,}77$, 0,5-dm-Rohr); $]_D^{18} = +15{,}45°$.

Pikrat (siehe oben):

$C_{14}H_{18}O_8N_4$. Ber. C 45,42, H 4,90, N 15,15.
Gef. C 45,75, H 4,98, N 15,37.

Pikrolonat: Die Base wurde mit der ber. Menge Pikrolonsäure in Äthanol fällt und das ausgeschiedene Kristallisat aus Äthanol nochmals umgelöst. hmp. 181 bis 182° (u. Zers.).

$C_{18}H_{23}O_6N_5$. Ber. N 17,28. Gef. N 17,49.

Jodmethylat: 0,197 g Laburnin wurden mit 0,2 ccm Methyljodid in 1 ccm ethanol unter Rückfluß am Wasserbad 1 Stunde erhitzt. Der nach Entrnung des Lösungsmittels im Vak. verbleibende kristallisierte Rückstand ,4 g) wurde aus Aceton umgelöst. Schmp. 307 bis 309° (u. Zers., *Berlock*).

$C_9H_{18}ONJ$. Ber. N 4,95, J 44,81. Gef. N 4,84, J 44,82.

Abbau des Laburnins zum Pyrrolizidin.

0,168 g Laburnin wurden in 0,4 ccm 2%iger Schwefelsäure aufgeommen, 0,16 g Chromtrioxyd in 3,5 ccm 7%iger Schwefelsäure zugeeben und die Mischung 45 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen. ach kurzem Aufkochen wurde nochmals die gleiche Menge Chromsäureung zugesetzt und die Mischung 2 Stunden im Metallbad unter Rückuß auf 105° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die unverbrauchte romsäure durch SO_2 reduziert und das Chrom mit Ammoniak gefällt. us dem stark ammoniakalisch gemachten Filtrat ging bei der Extraktion it Äther nichts in diesen über. Dann wurde mit überschüssiger Barytuge versetzt, bis zum Vertreiben des Ammoniaks gekocht, das Baum durch Einleiten von CO_2 gefällt, das Bariumsulfat-Bariumcarbonatemisch abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlvak. zur Trockene ngedampft. Die zurückbleibende Säure wurde in absol. Äthylalkohol fgenommen, die alkohol. Lösung mit 2 g feingepulvertem Natronkalk rsetzt, der Alkohol im Vak. entfernt und der auf diese Weise mit r zu decarboxylierenden Substanz innig gemischte Natronkalk in ner Hartglasröhre im Stickstoffstrom allmählich bis zur Rotglut erhitzt.

In die mit 5%iger HCl beschickte Vorlage destillierte ein rotbraunes Ö über. Die salzsaure Lösung wurde durch Extraktion mit Äther vo nichtbasischen Zersetzungsprodukten befreit, die Ätherextraktion sodan aus stark alkalischem Medium fortgesetzt, wobei die Extraktionskölbche jeweils mit einigen ccm verd. HCl beschickt wurden; die rot gefärbt salzsaure Schicht wurde vom Äther abgetrennt, im Vak. vom restliche Äther befreit und dann mit Platinoxyd als Katalysator hydriert: 13 cc H_2 (15°, 745 Torr) wurden aufgenommen. Dann wurde vom Katalysato abfiltriert, das Filtrat stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert Bei der Destillation der erhaltenen Base im Kugelrohr ging die Haupt menge bei 145 bis 160° (Luftbadtemp., 745 Torr) über. Die piperidin ähnlich riechende Flüssigkeit wurde in Äther gelöst und gab bei Zusat von ätherischer Pikrinsäurelösung ein kristallisiertes Pikrat, das au Methanol umgelöst wurde. Es schmolz dann bei 257 bis 259° u. Zers (*Kofler*-Apparat). Im Gemisch mit dem Pikrat des synthet. Pyrrolizidin lag der Zersp. bei der gleichen Temp.

Es wurden noch unter dem Mikroskop nach *Kofler* die eutektische Temperaturen von Gemischen des Pyrrolizidinpikrats mit 3,5-Dimethyl 2-äthylpyridinpikrat: 145 bis 146°, d-Lupaninpikrat: 167° und Diphenyl carbazid: 143 bis 144° bestimmt.

Das Pikrat unserer Abbaubase gab im Gemisch mit diesen drei Ver bindungen die gleichen eutekt. Temp. wie das synthet. Pyrrolizidinpikrat

Schonende Aufarbeitung des Alkaloidgemisches aus Cytisus laburnum 500 g fein gemahlene Samen von Cytisus laburnum wurden im Soxhletappara mit Methanol erschöpfend extrahiert; das Methanol wurde im Vak. abge dampft, der Rückstand mit 60 ccm 20%iger Essigsäure aufgenommen un die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Dann wurde stark ammonia kalisch gemacht und weiter mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand nac 20stündiger Extraktion aus ammoniakalischer Lösung (1 g) wurde be 0,01 Torr destilliert; bei 80 bis 95° Luftbadtemp. gingen 0,038 g Öl übe das fast reines Laburnin vorstellte. Schmp. des Pikrats 174°. Durch weiter Chloroformextraktion der mit KOH stark alkalisch gemachten Lösun wurden noch 0,065 g Laburnin erhalten.

Über die Hydrate des g-Strophanthins (Quabain).

Von

A. und L. Kofler, Innsbruck.

Mit 5 Abbildungen.

Eingelangt am 28. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1949.)

Die Angaben über den Schmelzpunkt des *g-Strophanthins,* das nach *Thoms*[1] mit dem *Quabain* von *Arnaud*[2] identisch ist, zeigen im Schrifttum Unklarheiten, die sich einerseits auf die Schärfe, anderseits auf die Höhe beziehen. Nach *Thoms* schmilzt g-Strophanthin (Str.) der Formel $C_{30}H_{46}O_{12} + 9\,H_2O$ bei 187 bis 188°. Das DAB. 6 schreibt: „Schmelzpunkt unscharf: bei 100° getrocknetes Strophanthin sintert bei etwa 185° und erweicht bei etwa 200°." Im Niederländischen Arzneibuch wird 185 bis 188° als Schmelzpunkt angegeben. Im amerikanischen Arzneibuch wird dem Quabain, auf einer Arbeit von *Jacobs* und *Bigelow*[3] fußend, die Formel $C_{29}H_{44}O_{12} + 8\,H_2O$ zugeschrieben und als Schmelzpunkt zirka 190° angegeben.

Bei den vorliegenden, am Mikroheiztisch[4] durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß *kristallisiertes wasserfreies g-Strophanthin* erst zwischen *240 bis 245°* schmilzt. Der im Schrifttum angeführte *Schmelzpunkt* stellt nur einen *Erweichungspunkt* dar, bei dem *amorphes Str.*, wie es beim Trocknen nach dem Verlust des Kristallwassers oder eines anderen Lösungsmittels zurückbleibt, zunächst in den zähflüssigen und allmählich in den dünnflüssigen Zustand übergeht. Dieses Verhalten erklärt sowohl die Angaben über die Unschärfe des Schmelzens als auch über die wechselnde Höhe.

Der eigentliche Schmelzpunkt des Str. zwischen 240 bis 245° war bisher im Schrifttum deshalb nicht bekannt, weil sich die Kristalle

[1] *H. Thoms,* Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **14,** 104 (1904).
[2] *Arnaud,* C. R. Acad. Sci. Paris **107,** 1011 (1888).
[3] *Jacobs* und *Bigelow,* J. biol. Chemistry **96,** 647 (1932).
[4] *L.* und *A. Kofler,* Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

des wasserfreien Strophanthins *nur* beim Erwärmen eines bestimmte Hydrats bilden. Dieses ist zwar nicht selten in den käuflichen Substanze in Kristallform vorhanden, meist jedoch nur in sehr geringer Menge so daß die daraus entstehenden wasserfreien Strophanthinkristalle be der Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen nicht zur Beob achtung gelangen. Um Str. ausschließlich in dem genannten Hydra zu erhalten, bedarf es einer besonderen Arbeitsweise, die weiter unte beschrieben wird.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes des Str. berichten di früheren Bearbeiter immer wieder über Schwierigkeiten. Schon *Arnaud* dann *Feist*,[5] *Thoms*[1] und andere beziehen die Schwierigkeiten auf di Fähigkeit des Str., *mehrere Hydrate* zu bilden. Auch hygroskopische Verhalten wird dafür verantwortlich gemacht.

Bisher sind keine Versuche bekannt geworden, die die getrennt Herstellung und Beschreibung der Strophanthinhydrate zum Ziel hatten. Nur das laut Angabe[1] mit 9 H_2O kristallisierende Hydrat is als *Quabain* kristallographisch von *Wyrouboff*[6, 7] untersucht worden *Wyrouboff* stellte *tetragonale Symmetrieverhältnisse* mit negativem optische Charakter fest.

Bei den vorliegenden Untersuchungen der Kristallisate des Str aus Wasser und anderen Lösungsmitteln in Verbindung mit dem Ver halten beim Erwärmen am Mikroheiztisch[4] konnten vier *verschieden Hydrate* festgestellt werden mit einem Wassergehalt von 2, 3, 8 un 10 Molekülen H_2O. Alle vier Hydrate konnten isoliert hergestellt un kristallographisch untersucht werden. Von den vier Hydraten ist nu eines befähigt, beim Wasserverlust durch Erwärmen in Kristalle de wasserfreien Substanz überzugehen.

Das Auftreten der verschiedenen Hydrate aus wäßrigen Lösunge ist von der Temperatur, dem Übersättigungszustand und auch von de Keimbildung abhängig. Die Hydrate sollen im folgenden mit I, I III und IV bezeichnet werden, wobei I das wärmebeständigste, wasse ärmste bedeutet und die weiteren Ziffern mit dem Wassergehalt an steigen. Aus erhitzten und dann rasch abgekühlten Lösungen kan man leicht alle *drei* in Wasser möglichen Hydrate (II, III, IV) *neben einander* erhalten, welcher Umstand die Bestimmung des Wasse gehaltes erschwert. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse übe sichtlich zusammengestellt.

[5] *F. Feist*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2069 (1900).
[6] *F. Wyrouboff*, bei *Arnaud*, Note 2.
[7] *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. V., S. 453.

Tabelle 1.

...zeich-...hung ...der ...drate	Molek. H_2O	Fp.	Schmelzen unter Paraffinöl	Kristallsystem	Lösungsmittel für die Herstellung	Besonderes Verhalten
I	2	180—185°	—	monoklin sphen.	Aceton, Alkohol, wäßrige Kochsalzlösung	Verlust der Doppelbrechung 170—175°
II	3	240—245°	140—145°	rhombisch	Aceton, heißes Wasser	Übergang in wasserfr. Str.
III	8	180—185°	93°	tetragonal	Wasser bis ~ 70°	Übergang in Hydrat I oder II
IV	10	180—185°	90°	rhombisch (pseudo-tetragonale Zwillinge)	Wasser unter ~ 50°	Übergang in Hydrat I

Experimenteller Teil.

Bei überstürzter Kristallisation durch Abkühlen einer heiß gesättigten ...asserlösung oder bei raschem Verdunsten des Wassers scheidet sich ...ontan fast ausschließlich *Hyd. IV* ...seidig glänzenden, dünnen quadra...chen Blättchen ab. Zwischen ge...euzten Nikols erweisen sich die ...uadratischen Blättchen als doppel...echend mit symmetrischer Aus...schung entsprechend den Diago...len. Meist sind sie nicht einheit...h, sondern zeigen eine durch ...nkle Zonen, die etwa die Mitte der ...genüberliegenden Kanten fenster...euzartig verbinden, hervortre...nde *Felderteilung* (Abb. 1a). Alle vier Quadranten löschen gleichzeitig ...mmetrisch aus mit der Schwingungsrichtung α' in der Diagonale. ...eben den Quadranten treten größere, dünne, einheitlich gerade aus...chende Platten mit γ' längs auf, deren Enden gerade abgeschnitten ...d oder eine dachförmige Begrenzung mit einem Winkel von 90° zeigen ...bb. 1b). Senkrecht dazu orientierte Kristalle sind leistenförmig und ...sitzen ebenfalls gerade Auslöschung. Es werden *rhombische Symmetrie...hältnisse* angenommen, wenn auch monokline Symmetrie nicht aus...schließen ist. Die Platten zeigen nicht selten z. B. in wäßrigem Aceton

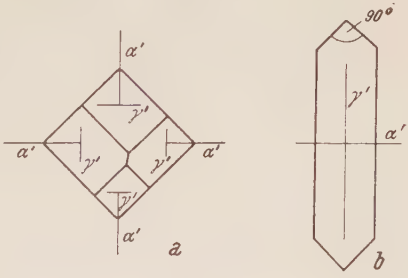


Abb. 1.

die Neigung, sich senkrecht zueinander zu überlagern; die in den gefelde ten Quadraten vorliegende Zwillingsbildung der Abb. 1a läßt sich nac dem gleichen Gesetz unter entsprechender Habitusänderung verstehe Das pseudotetragonale Verhalten ist durch den Prismenwinkel von 9 bedingt.

In gesättigten Wasserlösungen ist Hyd. IV auf die Dauer nicht haltba sondern löst sich, sobald Keime von Hyd. III auftreten, zugunsten des letztere auf. Bei Raumtemperatur (R.-T.) ist in der Regel nach mehreren Stunde das primär gebildete Hyd. IV vollständig verschwunden und nur me Hyd. III vorhanden. Beim Erwärmen am Heiztisch läßt sich zwische 40 bis 60° das Auflösen von Hyd. IV mit gleichzeitiger Abscheidung v Hyd. III deutlich verfolgen, wobei eine kantenparallele Orientierung beid Hydrate zu beobachten ist.

Beim Erwärmen der trockenen Kristalle am Heiztisch treten a etwa 50° Veränderungen auf; zunächst kann sich unter Abnahme d Doppelbrechung Hyd. III bilden, das sich später wieder unter Steigerung der

Abb. 2.

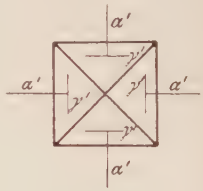


Abb. 3.

Doppelbrechung umlagert. Wegen der nur geringen Änderung der Doppe brechung lassen sich jedoch die Vorgänge meist nicht deutlich verfolge Beim weiteren Erhitzen mit der üblichen Temperatursteigerung (2 bis pro Min.) sieht man den letzten Rest der Doppelbrechung erst zwische 165 bis 175° verschwinden, wobei die Umrisse der Kristalle scha erhalten bleiben. Die amorph gewordenen Vierecke und Platten b ginnen dann ab 180° zu erweichen und gegen 185° Kuppen zu bilde Erst gegen 190° läßt sich ein träges Zusammenfließen der zähen Mass beobachten. Die leichte Veränderlichkeit des Hyd. IV einerseits Lösungen, anderseits bei geringem Erwärmen bringt es mit sich, da bei der Wasserbestimmung immer wieder Differenzen auftreten. D Gehalt von 10 H_2O ist daher nur als Wahrscheinlichkeitswert aufz fassen.

Neben Hyd. IV tritt bei der Kristallisation aus gesättigten Wasse lösungen bald *Hyd. III mit 8 H_2O* in derberen, quadratischen od prismatischen Kristallen auf. Die Quadrate sind in der Regel dick als die des Hyd. IV und erscheinen durch ihre abgeschrägten Kant pflastersteinartig (Abb. 2a). Sie bleiben zwischen gekreuzten Nik dunkel und sind *identisch* mit den als *tetragonal beschriebenen Quabai kristallen Wyroubоffs*.[5, 7] Die parallel zur optischen Achse orientiert prismatischen Kristalle zeigen geringe Doppelbrechung (graubra I. Ordnung), der optische Charakter ist negativ.

Hyd. III ist in gesättigter Lösung beständig, bei Temperaturen über 0° aber nur dann, wenn keine Keime von Hyd. II auftreten, das in feinen Nadeln abgeschieden wird, während Hyd. III in Lösung geht.

Erwärmt man Hyd. III am Heiztisch, so kann man ab etwa 50° Veränderungen erkennen, die sich vor allem in dem Doppelbrechendwerden der Quadrate zu erkennen geben. Dickere Quadrate erscheinen fleckig doppelbrechend; mit Hilfe eines Gipsblättchens kann man aber deutlich erkennen, daß die offenbar mit Wasserverlust verbundene Umlagerung gesetzmäßig orientiert erfolgt. Die Quadrate erscheinen in vier, durch die Diagonalen begrenzte Felder mit γ' in der Kantenrichtung geteilt (Abb. 3). Die Prismen, die parallel der kristallographischen Hauptachse orientiert sind, erscheinen nach der Umlagerung als Aggregate parallel gelagerter, höher doppelbrechender Leisten. Bei der Umlagerung ist das Entstehen von Hyd. I wahrscheinlich. Wie weit an dem optischen Verhalten Spannungserscheinungen beteiligt sind, läßt sich nicht beurteilen. Bei weiterem Erhitzen geht die Doppelbrechung erst zwischen etwa 165 bis 175° vollständig verloren, das Erweichen der amorph gewordenen Masse erfolgt wie bei Hyd. IV zwischen 180 bis 185°.

Abb. 4.

Hyd. II mit 3 H_2O bildet in heißen Lösungen *Nadeln oder Stengel*; es ist in einer gesättigten Wasserlösung das beständigste Hydrat. Um es als alleiniges Kristallisat zu erhalten, muß man in heißem Zustand abfiltrieren, da beim Abkühlen bald die Hyd. III und IV entstehen. Hyd. II kann beim Erhitzen auch ausbleiben, da nicht in allen Präparaten die Keimbildung von Hyd. II prompt eintritt. Hyd. II bildet Stengel mit in der Regel rautenförmigem oder sechseckigem Querschnitt und rhombischer Symmetrie. Am ehesten erhält man Hyd. II als alleiniges Kristallisat aus Aceton, wenn man Hyd. III mit Aceton übergießt und mehrere Stunden stehen läßt, wobei häufig derbe Stengel dieses Hydrats entstehen. Erwärmen beschleunigt den Vorgang wesentlich.

Beim Erhitzen am Heiztisch beginnen die Stengel von Hyd. II schon ab ~ 50° in der Querrichtung zu zerspringen. Über 100° sind sie von dicht nebeneinander liegenden Querssprüngen durchsetzt, wodurch sich diese Kristalle von anderen Hydraten oder Lösungsmittelverbindungen (z. B. Alkohol oder Methylalkohol) gut unterscheiden lassen. Die Doppelbrechung erscheint nach dem Wasserverlust etwas gestiegen. Beim weiteren Erhitzen kann man an den Stengeln auch bei Erreichen der Erweichungstemperatur der anderen Hydrate keine Veränderung wahrnehmen. Der Übergang in wasserfreie Str.-Kristalle ist anscheinend nur durch direkte Umlagerung aus den Hydratkristallen II möglich, denn die wasserfreien Kristalle vermögen weder in der Schmelze noch in der amorphen Masse nach einem Hydrat merklich zu wachsen. Die wasserfreien Kristalle beginnen erst bei 240° zu schmelzen; die Stengel zerfallen dabei in feinere Nadeln, die erst bei 245° vollständig verschwinden.

Hyd. I tritt im Objektträger-Deckglaspräparat beim Behandel von Hyd. II oder IV mit Aceton oder Alkohol in kleinen, polaren Stäbche mit häufig einseitiger Aufpinselung neben Hyd. I auf. Besonders schön Kristalle des Hyd. I kann man mittels eines Kunstgriffes erzeuger indem man auf die anderen Hydrate eine Kochsalzlösung (auch $NaNO_3$ oder KNO_3-Lösung) einwirken läßt. Bei gelindem Erwärmen am Heiz tisch beginnen sich die Kristalle der anderen Hydrate zu lösen, währen schöne polare, das sind fünfeckige Prismen mit verhältnismäßig starke Doppelbrechung auskristallisieren. Dies sind monoklin-sphenoidische gerade auslöschende Kristalle, die an einem Ende gerade abgeschnitter am anderen dachförmig begrenzt sind (Abb. 5). Letzteres Ende ist nich selten zerteilt bis zur Pinselbildung, welche Eigenschaft für Hyd. I al Charakteristikum dienen kann. Die I. Bisektrix fällt mit der *b*-Achs zusammen, der Achsenwinkel ist untermittelgroß, der optische Charakte positiv. Bei der Umlagerung zu Hyd. I läßt sich häufig eine orientiert Lage der neugebildeten Hyd. I gegenüber de ursprünglichen Hydratkristallen III oder IV be obachten, während in bezug auf Hyd. II kein Parallelorientierung erkennbar ist.

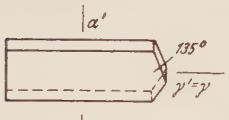


Abb. 5.

Beim Erwärmen am Heiztisch erweist sich Hyd. sehr beständig gegenüber der Wasserabgabe; in de Regel bleiben die Kristalle bis 160° vollständig unver ändert; über dieser Temperatur beginnt nur sehr träg eine Abnahme der Doppelbrechung, die erst zwischen 170 bis 175° vollständi verschwindet. Die Kristallkonturen bleiben dabei noch scharf, erst ab 180 beginnen sich die Kanten träg abzurunden, gegen 185° ist ein zähflüssige Zustand eingetreten.

Hyd. I ist in konzentrierter Wasserlösung überhaupt nicht beständig sondern löst sich zugunsten von Hyd. II auf. Auch bei nur geringem NaCl Zusatz bleiben diese Stabilitätsverhältnisse aufrecht, aber schon ab etw 1% NaCl-Gehalt löst sich Hyd. II unter Auskristallisation von Hyd. I au Durch Extrahieren des mit NaCl erhaltenen Hyd. I mit absolutem Methy alkohol und folgender Behandlung des Rückstandes mit H_2O kann ma Hyd. I wieder in Hyd. III oder IV zurückverwandeln.

Für die Prüfung der Hydrate hat sich *das Erhitzen* von Kristallen die im Objektträger-Deckglaspräparat *in Paraffinöl*[4] eingebettet wurden als sehr vorteilhaft erwiesen. Die Hyd. III und IV können sich dabe zweifach verhalten; entweder sie schmelzen als Hydrate, und zwar IV bei 90° und III bei 93°, oder die Kristalle wandeln sich unter Wasser verlust in Hyd. II um. In den Schmelztropfen nach den Hyd. III und IV kann bei weiterem Erhitzen unter Wasserabgabe die Bildung von Hyd. I fortschreiten, was an dem Erhaltenbleiben von doppelbrechenden Nadel der wasserfreien Kristalle oberhalb 190° leicht zu erkennen ist.

Hyd. II kann unter Paraffin ebenfalls als Hydrat zum Schmelzen ge bracht werden, und zwar tritt die Verflüssigung zwischen 140 bis 145° ein

Andere Kristalle gehen aber während des Erhitzens wie beim Erwärmen in Luft in wasserfreie Kristalle über, die dann — offenbar durch geringe Löslichkeit bedingt — in Paraffin schon zwischen 230 bis 235° schmelzen.

Zur Kennzeichnung der einzelnen Hydrate kann auch die *Lichtbrechung* herangezogen werden. Sie bewegt sich zwischen 1,54 und 1,60. Man kann mit Hilfe der Immersionsflüssigkeiten Nelkenöl ($n = 1{,}54$), Nitrobenzol ($n = 1{,}55$) und Anilin ($n = 1{,}59$) einige Brechungsindizes genauer charakterisieren. Die Platten des Hyd. IV zeigen in Nelkenöl in der Richtung γ' bei R.-T. nahezu Gleichheit der Lichtbrechung. Da diese Kristalle in Nelkenöl aber bald Änderungen der Doppelbrechung unter Fleckigwerden erkennen lassen, ist die Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden.

Besser läßt sich die Lichtbrechung des Hyd. III charakterisieren, so daß sie auch bei der Identifizierung verwendet werden kann. Die isotropen Quadrate des Hyd. III sind bei R.-T. niedriger lichtbrechend als Nelkenöl. Gleichheit der Lichtbrechung wird beim Erwärmen (nach dem von *Emmons*[8] angegebenen Verfahren) zwischen 44 bis 46° erreicht.

Hyd. II zeigt in der Richtung β in Anilin (1,583) nahezu Gleichheit der Lichtbrechung bei R.-T. (farbige Ränder); α liegt bei R.-T. deutlich unter Anilin, γ darüber. Mit Rotfilter[4] liegt β auch bei R. T. schon etwas unter Anilin.

Hyd. I ist in o-Toluidin (1,57) für die Querrichtung α' zu hoch, für γ' zu niedrig lichtbrechend; in Anilin (1,583) ist γ mit Rotfilter etwas zu hoch.

Alle Hydrate verhalten sich nach Wasserverlust durch Erwärmen bei neuerlicher Behandlung mit Wasser gleich, und zwar fallen sofort die Hyd. IV und III aus.

Aus *Äthylalkohol* werden außer den polaren Stäbchen des Hyd. I noch derbe prismatische Kristalle mit stärkerer Doppelbrechung (Interferenzfarben II. und III. Ordnung) gebildet, die wahrscheinlich rhombische Symmetrie besitzen. Die Längsrichtung fällt mit der I. Bisektrix bei großem Achsenwinkel zusammen. Beim Erwärmen dieser Kristalle geht zwischen 110 und 120° die Doppelbrechung unter starker Blasenentwicklung verloren, wobei es sich offenbar um Entweichen von Kristallalkohol handelt. Die Restmasse erweicht wie die erhitzter Hydrate zwischen 180 bis 185°. In Kochsalzlösung werden die beschriebenen Prismen unter sofortigem Ausfallen von Hyd. I aufgelöst.

In *Methylalkohol* sind alle Hydrate *leicht löslich*; die Lösungen neigen zur Übersättigung, die bei raschem Verdunsten zur Bildung glasiger Massen führt. Bei langsamerem Verdunsten entstehen derbe Prismen, die große Ähnlichkeit mit den aus Äthylalkohol kristallisierenden besitzen. Im *Amylalkohol* oder *Nelkenöl* lagern sich die Hydrate allmählich zu feinstrahligen Sphärolithen um, die vermutlich mit Hyd. I identisch sind. In *Glycerin* lösen sich die Hydrate rasch auf; nach längerem Liegen bilden sich zweierlei

[8] *R. C. Emmons*, Amer. Mineralogist **13**, 504; **14**, 414; Chem. Zbl. **1928 II**, 545; **1930 I**, 1502.

prismatische Kristallisate, von denen eines mit Hyd. I identisch zu sein scheint.

Von den vier untersuchten Handelspräparaten bestanden zwei hauptsächlich aus Hyd. III mit geringer Auflagerung von Hyd. IV. In einem dritten Präparat, das ebenfalls in der Hauptsache aus Hyd. III mit wenig Hyd. IV bestand, war nach dem „Schmelzen" über 190° eine kleine Menge feiner doppelbrechender Nadeln zu erkennen, die offenbar aus einem geringen Anteil an Hyd. II beim Erhitzen entstanden waren. In dem vierten Präparat, das uns die Alpine Chemische A. G. (Kufstein-Schaftenau) in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hatte, war außer Hyd. III und Hyd. IV ungefähr ein Drittel als Hyd. II in derberen Stengeln enthalten, was nach dem „Schmelzen" der anderen Hydrate an dem Übrigbleiben feiner doppelbrechender Nadeln besonders deutlich hervortrat. Für dieses Präparat gab die Firma 201° als „beginnenden Schmelzpunkt" an.

Das Auftreten und das charakteristische Verhalten der Hydrate des g-Strophanthins kann unter Ausnützung der Löslichkeitsverhältnisse bei geeigneter Versuchsauswahl in ausgezeichneter Weise bei der mikroskopischen Untersuchung zur raschen und sicheren Identifizierung herangezogen werden, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

Synthese von Isovisnagin.

Von

W. Gruber und **K. Horváth.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 3. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

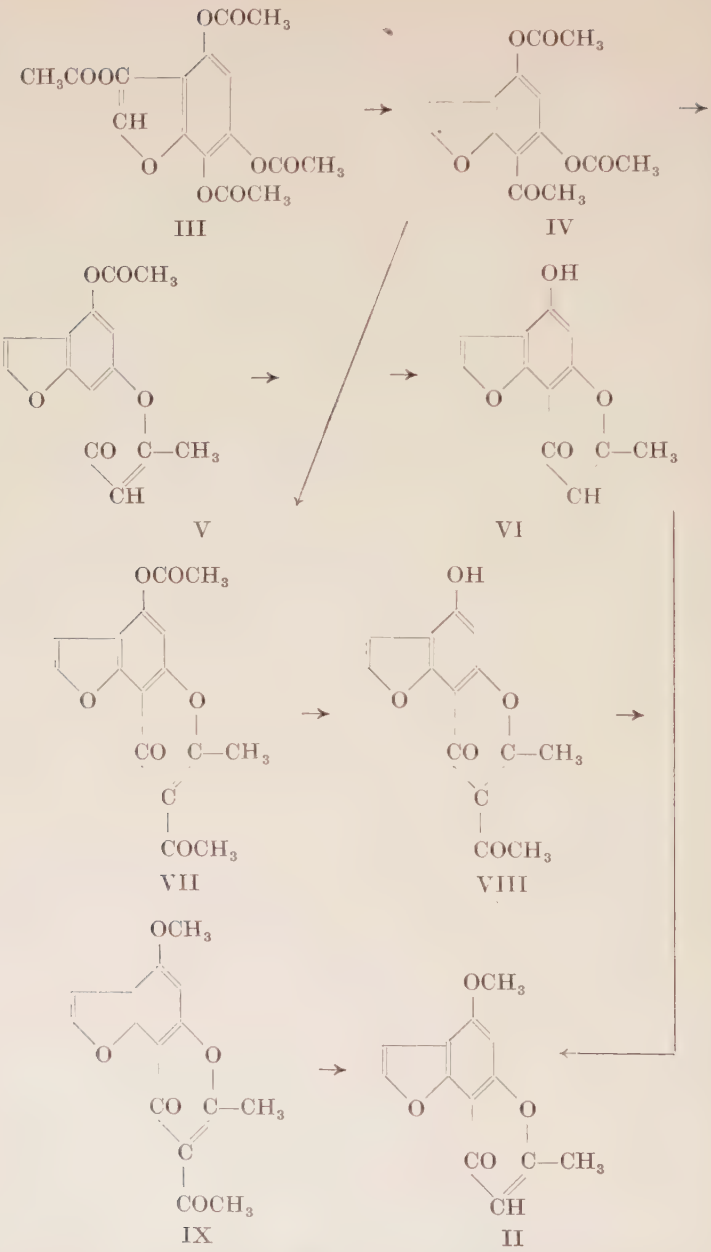
In der letzten Mitteilung über Dicarbonylverbindungen von Oxybenzolen[1] haben wir die Konstitution des einen aus Phloracetophenon nach *Hösch* erhaltenen Cumaranons vom Schmp. 214 bis 216° sichergestellt. Durch Überführung dieser Verbindung in 4,6-Dimethoxy-7-acetylcumaron war der direkte Vergleich mit Visnaginonmethyläther möglich. Dieses Cumaranon schien uns nun für die Synthese eines Visnaginisomeren (II) geeignet und die vorliegende Arbeit befaßt sich einerseits mit der Synthese des Isovisnagins auf dem skizzierten Weg, anderseits mit einer weiteren Synthese, die wir in der vorläufigen Mitteilung[2] bereits angedeutet haben.

Wir gingen also von 3,4,6-Triacetoxy-7-acetylcumaron III aus, das durch katalytische Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig in das schon früher dargestellte 4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron IV vom Schmp. 63 bis 65° übergeführt wurde. Ringschluß nach *v. Kostanecki* mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid lieferte zwei Verbindungen, die sich zufolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Chloroform-Äther gut trennen ließen. Die leichter lösliche war das als Hauptprodukt entstandene Chromon VII, die schwerer lösliche Verbindung hatte den Schmp. 210 bis 211° und für sie ergab sich späterhin Formel V. Das Chromon VII war mit HCl 1 : 2 glatt zur freien Oxyverbindung VIII zu verseifen, die wir mit Diazomethan in guter Ausbeute zum Methyläther IX methylieren konnten. Die Verbindung IX stellt also 3-Acetylisovisnagin dar.

Durch alkalische Aufspaltung mit 1%iger wäßriger KOH unter Stickstoff wurde der γ-Pyronring geöffnet und wir erhielten zwei Verbindungen, die durch Vakuumsublimation befriedigend getrennt wurden:

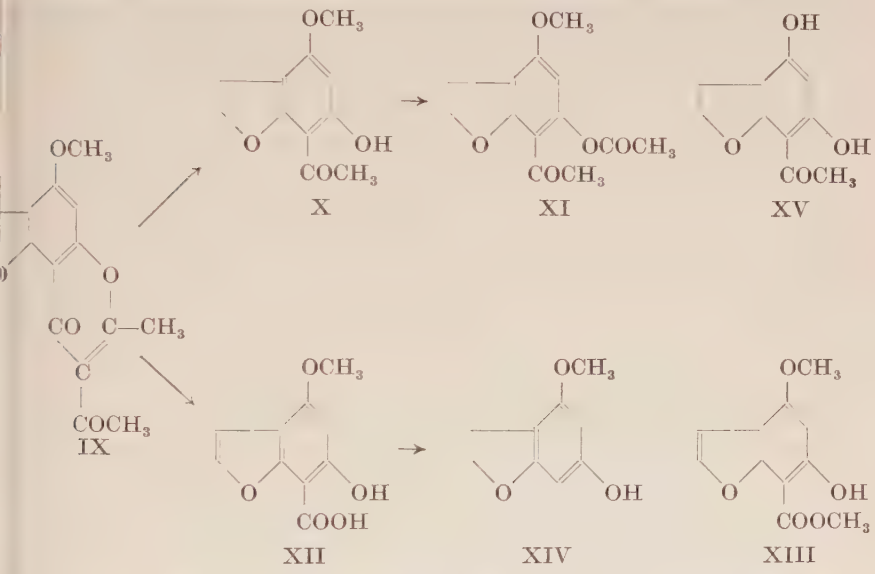
[1] *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, Mh. Chem. **80**, 303 (1949).

[2] *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, Mh. Chem. **78**, 417 (1948).



ein o-Oxyketon X, das Isovisnaginon vom Schmp. 135 bis 136° und die zu erwartende o-Oxysäure XII vom Schmp. 193 bis 194°, die beim Erhitzen über ihren Schmp. zum 4-Methoxy-6-oxycumaron XIV decarboxy-

liert. Unser auf diesem Wege dargestelltes Isovisnaginon X war nun mit dem Monomethylierungsprodukt des 4,6-Dioxy-7-acetylcumaron XV, dessen Schmp. wir von 126 bis 128° durch weiteres Umlösen aus Methanol und Sublimieren im Vakuum auf 134 bis 136° erhöhen konnten, ident. Unsere schon früher ausgesprochene Vermutung, daß diesem Monomethyläther die Konstitution X zukomme, ist hiermit exakt bewiesen worden.[3]



Zur weiteren Charakterisierung haben wir noch das Acetylderivat XI dargestellt. Schließlich gelang es uns noch, die Säure XII mit Diazomethan in guter Ausbeute in ihren Methylester XIII überzuführen. Es zeigte sich hiermit wieder einmal, daß bei der Verätherung von Verbindungen mit Chelatringen die o-ständige OH-Gruppe nur schwer in Reaktion zu bringen ist.

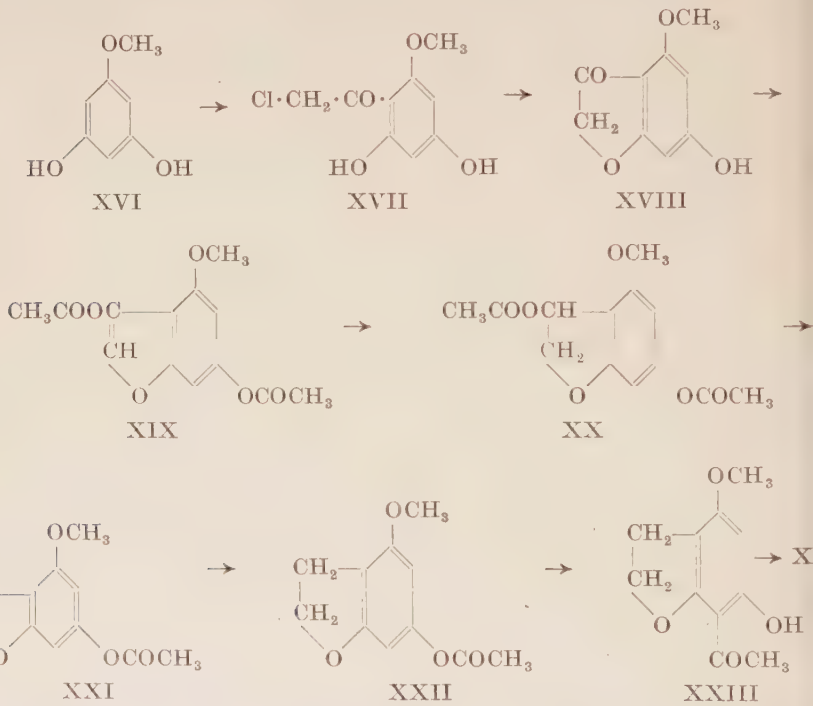
Die Abspaltung der Acetylgruppe des 3-Acetylisovisnagins IX zum Isovisnagin II ließ sich nicht so leicht wie bei 3-Acetylvisnagin[2] und 3-Acetylkellin bewerkstelligen. Wir müssen daher der angulären Annellierung in diesem Fall eine geringere Reaktionsfähigkeit zuschreiben. Schließlich gelang es uns, wie im Falle des 3-Acetylvisnagins, die Abspaltung mit 0,5 n Natriumäthylat durchzuführen, wobei in mäßiger Ausbeute Isovisnagin II vom Schmp. 239 bis 241° erhalten wurde.

Beim Ringschluß nach *v. Kostanecki* an dem Diacetylderivat IV haben wir, wie schon oben angegeben, ein Nebenprodukt vom Schmp. 210

[3] Bedauerlicherweise ist uns in der vorläufigen Mitteilung [Mh. Chem. **78**, 417 (1948)] der Fehler unterlaufen, daß in der dortigen Formel VI die Methoxylgruppe an der falschen Stelle steht.

bis 211° erhalten (V). Auch hier wurde mit HCl 1 : 2 zur freien Oxyverbindung verseift, die sich aber nur sehr schwer reinigen ließ und auch nicht in völliger Reinheit vorlag, wie die Analysenwerte ergaben. Nach Methylierung mit Diazomethan erhielten wir einen Monomethyläther vom Schmp. 239 bis 241°, der nach Analyse, Schmp. und Mischschmp. mit Isovisnagin II identisch war.

Wir haben dann auch noch auf einem zweiten Weg zum Isovisnaginon X bzw. dessen Dihydroverbindung XXIII kommen können, der seinen Ausgang vom Phloroglucinmonomethyläther XVI nahm:



Diesen haben wir mit Chloracetonitril und Zinkchlorid in absol. Äther mit HCl-Gas zur Reaktion gebracht und erhielten, wie schon an vielen Beispielen gezeigt wurde,[4] einen ω-Chlor-phloracetophenon-monomethyläther XVII, der mit Kaliumacetat in Alkohol HCl abspaltet und in das Cumaranon XVIII überging. Dieses Cumaranon konnten wir mit Essigsäureanhydrid und wenig Acetylchlorid acetylieren und erhielten hierbei ein Diacetylderivat (XIX). Durch katalytische Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig wurde die enolische Doppelbindung aushydriert, wobei das Cumaran XX entsteht, das bei der Vakuumdestillation 1 Mol

[4] Siehe *A. Sonn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1267 (1937).

Essigsäure abspaltet und in das 4-Methoxy-6-acetoxycumaron XXI übergeht. Wir versuchten nun, dieses Cumaron durch *Fries*sche Umlagerung in Isovisnaginon X überzuführen. Durch ausgedehnte Versuche konnten wir feststellen, daß unter allen Bedingungen, bei denen die erwünschte Umlagerung eintrat, Ätherspaltung der am C-Atom 4 stehenden Methoxylgruppe nicht zu vermeiden war. Es wurden zu diesem Zweck sowohl $AlCl_3$ als auch $ZnCl_2$ verwendet, sowie auch Lösungsmittel und Temperaturen innerhalb weitester Grenzen variiert. Wir erhielten hierbei stets in schlechter Ausbeute ein Gemenge verschiedenster Substanzen, die sich nur sehr schwer zerlegen ließen. Ungleich besser kamen wir zum Ziel, als wir das Cumaron XXI zum Cumaran XXII weiterhydrierten, das ja, wie allgemein bekannt, gegen saure Agentien wesentlich unempfindlicher ist. Dieses Cumaran XXII haben wir nach *Hösch* mit Acetonitril und Zinkchlorid in absol. Äther mit HCl-Gas in Reaktion gebracht und erhielten nach Verseifung ein Substanzgemisch, aus dem sich durch mühsame, langwierige fraktionierte Kristallisation ein Produkt vom Schmp. 129 bis 131° in schlechter Ausbeute isolieren ließ. Die gleiche Substanz bekamen wir weit besser durch *Fries*sche Umlagerung von XXII mit $AlCl_3$ in Nitrobenzol. Die Verbindung stellt Dihydroisovisnaginon XXIII dar und läßt sich, wenn auch schlecht, mit Pd-Mohr bei 220° zu Isovisnaginon X dehydrieren. Große Schwierigkeiten bereitete uns die Aufarbeitung dieser Dehydrierung, da Isovisnaginon und Dihydroisovisnaginon Mischkristalle geben. Die Trennung gelang schließlich durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd.

Experimenteller Teil.

4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron (IV). 15,00 g 3,4,6-Triacetoxy-7-acetylcumaron (III) vom Schmp. 157 bis 158° wurden in Mengen von je 3,00 g mit je 500 mg PtO_2 (nach *Adams*) katalytisch hydriert. In je zirka 40 Min. war die ber. Menge an Wasserstoff (212 ccm reduziert) aufgenommen. Filtrieren vom Katalysator und Verdampfen des Eisessigs i. V. Destillation des öligen Rückstandes bei 0,005 Torr und 130 bis 150° Luftbad. Aus Äther-Petroläther glänzende Blättchen vom Schmp. 63 bis 65°. Ausbeute 8,92 g (74%).

$C_{14}H_{12}O_6$. Ber. C 60,85, H 4,38. Gef. C 60,59, H 4,62.

Chromonringschluß nach v. Kostanecki. 6,88 g obigen Öles wurden mit 25 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 7 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 40 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß im Metallbad auf 160° erhitzt. Man gießt in 1 l Wasser, läßt 24 Stunden stehen und erschöpft mit Chloroform. Der Abdampfrückstand wird portionenweise bei 0,005 Torr und 160 bis 180° Luftbad destilliert. Durch fraktioniertes Umlösen aus Chloroform-Äther ließen sich daraus zwei Verbindungen erhalten:

1. Schwerer lösliche Komponente. Nach weiterem Umlösen aus absol. Methanol-Chloroform erhält man derbe, glänzende Prismen. Schmp. 210 bis 211°. Ausbeute 0,45 g (V).

$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. C 64,97, H 3,91. Gef. C 65,37, H 4,14.

2. Leichter lösliche Komponente. Aus Methanol seidige Nädelchen. Schmp. 164 bis 166°. Ausbeute 1,50 g (VII).

$C_{16}H_{12}O_6$. Ber. $COCH_3$ 43,00. Gef. $COCH_3$ 41,68.

3-Acetylisovisnaginol (VIII). 1,25 g des Chromons vom Schmp. 164 bis 166° wurden mit 20 ccm HCl 1 : 2 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und zur Entfernung von nicht Verseiftem gut mit Chloroform durchgewaschen, in dem die Oxyverbindung unlöslich ist. Umlösen aus viel absol. Methanol und Sublimation bei 0,005 Torr und 210 bis 220° Luftbad. Prismen, Schmp. 342 bis 343° (Zers.). Ausbeute 0,85 g (80%).

$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. C 64,97, H 3,91. Gef. C 65,12, H 3,94.

3-Acetylisovisnagin (IX). 0,64 g obiger Oxyverbindung wurden wie üblich mit Diazomethan methyliert und der Rückstand aus absol. Methanol umgelöst. Fast farblose Prismen vom Schmp. 218 bis 220° (Zers.). Ausbeute 0,60 g. Die Substanz ist im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar.

$C_{15}H_{12}O_5$. Ber. OCH_3 11,39. Gef. OCH_3 11,34.

Alkalispaltung von 3-Acetylisovisnagin. 200 mg 3-Acetylisovisnagin wurden mit 100 ccm 1%iger wäßriger KOH 1 Stunde unter Stickstoffdurchleiten am Rückflußkühler gekocht. Nach Erkalten im Stickstoffstrom wird von einer geringen Trübung filtriert und mit 2 n HCl eben angesäuert. Nach Absaugen und Trocknen ließ sich das Reaktionsprodukt durch Destillation bei 0,005 Torr in zwei Substanzen zerlegen:

1. 90 bis 110° Luftbad: glänzende, derbe Prismen, die nach erneuter Destillation und Umlösen aus Äther unter Druck den Schmp. 135 bis 136° hatten. Grüne Rkt. mit $FeCl_3$. Ausbeute 30 mg. Die Substanz stellt also Isovisnaginon X dar und gibt mit dem Monomethylierungsprodukt das 4,6-Dioxy-7-acetylcumaron XV, dessen Schmp. durch weiteres Umlösen und Sublimieren auf 134 bis 136° erhöht werden konnte, im Mischschmp. keine Depression.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. OCH_3 15,06. Gef. OCH_3 15,13.

2. 140 bis 150° Luftbad: kleine, weiße Prismen, die nach Umlösen aus Methanol und Sublimation den konstanten Schmp. 193 bis 194° unter starkem Schäumen hatten. Grüne Rkt. mit $FeCl_3$. Ausbeute 65 mg.

$C_{10}H_8O_5$. Ber. C 57,69, H 3,94. Gef. C 57,62, H 3,75.

Diese Säure XII decarboxyliert beim Erhitzen über ihren Schmp. unter Bildung des 4-Methoxy-6-oxycumaron XIV, das auch bei der Sublimation in geringer Menge als Öl gefaßt werden kann.

Veresterung der Säure XII mit Diazomethan. 30,9 mg der Oxysäure vom Schmp. 193 bis 194° wurden wie üblich mit Diazomethan methyliert und der Rückstand bei 0,005 Torr und 50 bis 70° Luftbad destilliert. Umlösen aus Methanol ergab glänzende sechsseitige Prismen vom Schmp. 147 bis 149°. Grüne Rkt. mit $FeCl_3$. Ausbeute 28 mg (XIII).

$C_{11}H_{10}O_5$. Ber. OCH_3 27,93. Gef. OCH_3 28,03.

Acetylierung von Isovisnaginon X. 386 mg Isovisnaginon wurden 24 Stunden mit 400 mg Natriumacetat und 1,5 g Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und nach 10 Stunden Stehen ausgeäthert. Destillation bei 0,005 Torr und 160 bis 180° Luftbad und Umlösen aus Äther unter Druck. Farblose Kristalle. Schmp. 208 bis 210°. Ausbeute 35 mg.

$C_{13}H_{12}O_5$. Ber. OCH_3 12,50, $COCH_3$ 17,34. Gef. OCH_3 12,28, $COCH_3$ 17,26.

Isovisnagin (II). 520 mg 3-Acetylisovisnagin IX wurden mit 16 ccm 0,5 n Natriumäthylat übergossen und 12 Stunden geschüttelt. Der Alkohol wird bei 30° i. V. abgedampft, mit Wasser versetzt und nach Ansäuern mit HCl mit Chloroform ausgeschüttelt. Das bei der Reaktion mitentstandene Isovisnaginon wird der Chloroformschicht mit 1%iger KOH entzogen. Der Rückstand der Chloroformlösung wird bei 0,005 Torr und 130 bis 150° Luftbad sublimiert. Nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Äther und Sublimieren war der Schmp. konstant bei 239 bis 241°. Derbe, glänzende Prismen, aus Chloroform-Äther feine, verfilzte Nädelchen. Ausbeute 80 mg.

$C_{13}H_{10}O_4$. Ber. C 67,80, H 4,38, OCH_3 13,48.

Gef. C 67,66, H 4,42, OCH_3 13,37.

Verseifung der Verbindung V vom Schmp. 210 bis 211°. 200 mg des beim Ringschluß nach *v. Kostanecki* erhaltenen Nebenproduktes vom Schmp. 210 bis 211° wurden mit 20 ccm HCl 1 : 2 1 Stunde unter Schütteln unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten abgesaugt. Die fast in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung wird bei 0,005 Torr und 200 bis 210° Luftbad sublimiert. Mikrokristallinen Pulver. Schmp. 327 bis 330° (Zers.). Ausbeute 160 mg (97% d. Th.).

$C_{12}H_8O_4$. Ber. C 66,65, H 3,75. Gef. C 66,16, H 3,90.

Methylierung von VI. 150 mg obiger Oxyverbindung wurden wie üblich mit Diazomethan methyliert. Durch Sublimation bei 0,005 Torr und 150 bis 160° Luftbad wird von Nichtmethyliertem getrennt. Nach Umlösen aus Chloroform-Äther war der Schmp. konstant bei 239 bis 241° und im Mischschmp. mit Isovisnagin vom Schmp. 239 bis 241° trat keine Depression ein. Derbe, glänzende Prismen. Ausbeute 140 mg (83%).

$C_{13}H_{10}O_4$. Ber. OCH_3 13,48. Gef. OCH_3 13,36.

ω-Chlor-phloracetophenon-monomethyläther XVII. 14,2 g Phloroglucinmonomethyläther wurden in 120 ccm absol. Äther gelöst und nach Zugabe von 9 g Chloracetonitril und 12 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem $ZnCl_2$ bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet. Man läßt 24 Stunden verschlossen stehen und arbeitet wie üblich auf. Aus Methanol-Wasser erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 184 bis 186° (Zers.). Ausbeute 9,02 g.

$C_9H_9O_4Cl$. Ber. OCH_3 14,32. Gef. OCH_3 14,49.

4-Methoxy-6-oxycumaranon XVIII. 9,00 g obigen ω-Chlorketons wurden in 100 ccm Äthanol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von 8 g Kaliumacetat versetzt. Man erwärmt so lange am Wasserbad, als sich noch KCl ausscheidet. Nach Verdampfen des Alkohols wird das Cumaranon mit Wasser ausgefällt

und aus viel Äthanol umgelöst. Perlmutterglänzende Kristalle. Schmp. 267 bis 269° (Zers.). Ausbeute 7,08 g (94%).

$C_8H_{10}O_4$. Ber. OCH_3 17,21. Gef. OCH_3 16,89.

3,6-Diacetoxy-4-methoxycumaron XIX. 7,00 g des Cumaranons XVIII wurden mit 90 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 5 ccm Acetylchlorid 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß am siedenden Wasserbad erhitzt. Die Acetylierungsmittel werden i. V. vertrieben und der Rückstand bei 0,005 Torr und 120 bis 130° Luftbad destilliert. Aus Äther-Petroläther erhält man große, schiefe Platten vom Schmp. 84 bis 86°. Ausbeute 8,95 g (87%).

$C_{13}H_{12}O_6$. Ber. OCH_3 11,74, $COCH_3$ 32,58. Gef. OCH_3 11,72, $COCH_3$ 32,41

4-Methoxy-6-acetoxycumaron XXI. 7,83 g Diacetylderivat werden in 160 ccm Eisessig mit Pt aus 1,4884 g PtO_2 (nach *Adams*) katalytisch hydriert. In 22 Min. ist die ber. Menge an Wasserstoff aufgenommen, ohne daß die Hydrierung zum Stillstand kommt (ber. 698 ccm red., aufgenommen 762 ccm). Man filtriert vom Katalysator, vertreibt den Eisessig i. V. und destilliert den öligen Rückstand bei 0,005 Torr und 80 bis 100° Luftbad. Aus Äther-Petroläther erhält man Kristalle vom Schmp. 67 bis 69°. Ausbeute an reinster Substanz: 5,58 g (91%).

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. OCH_3 15,06, $COCH_3$ 20,87. Gef. OCH_3 14,77, $COCH_3$ 20,78

4-Methoxy-6-acetoxycumaran XXII. 3,00 g XXI wurden in 130 ccm Eisessig mit Pt aus 271,7 mg PtO_2 (nach *Adams*) katalytisch hydriert. Nach 10 Stunden war die ber. Menge an Wasserstoff aufgenommen (ber. 326 ccm red., aufgenommen 333 ccm). Es wird vom Katalysator filtriert, der Eisessig i. V. vertrieben und der ölige Rückstand bei 0,01 Torr und 80 bis 100° Luftbad destilliert. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther erhält man cm-lange, farblose Prismen vom Schmp. 54 bis 56°. Ausbeute 2,93 g (97%). Das Cumaran gibt mit obigem Cumaron vom Schmp. 67 bis 69° im Mischschmp. keine wesentliche Depression. Schmp. 52 bis 65°.

$C_{11}H_{12}O_4$. Ber. C 63,46, H 5,77, $COCH_3$ 20,69.

Gef. C 63,63, H 5,64, $COCH_3$ 20,60.

Friessche Umlagerung des 4-Methoxy-6-acetoxycumaran XXII. 500 mg des Cumarans vom Schmp. 54 bis 56° wurden mit 1 g sublimiertem $AlCl_3$ feinst verrieben, mit 2 ccm reinstem Nitrobenzol durchgemischt und unter Feuchtigkeitsausschluß 24 Stunden bei Raumtemp. stehen gelassen. Man zersetzt unter guter Kühlung mit 1 n HCl und zieht erschöpfend mit Äther aus. Der ätherischen Schicht wird die umgelagerte Verbindung durch Ausschütteln mit 1 n KOH entzogen. Nach Ansäuern mit 2 n HCl erschöpft man wieder mit Äther und destilliert den Abdampfrückstand bei 1 Torr und 110 bis 120° Luftbad. Man erhält 150 mg eines hellgelben, kristallisierenden Öles. Umlösen aus Methanol-Wasser und Destillation ergab gelbliche Prismen vom Schmp. 129 bis 131°. Olivgrüne Rkt. mit $FeCl_3$ (XXIII).

$C_{11}H_{12}O_4$. Ber. C 63,46, H 5,77. Gef. C 63,52, H 5,63.

Höschsche Reaktion an XXII. 1,00 g XXII wurden mit 2 g fein gepulvertem, frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ und 2 g Acetonitril in 50 ccm absol. Äther gelöst und 4 Stunden HCl-Gas eingeleitet. Nach 24 Stunden Stehen versetzt man mit 200 ccm reinem Äther, gießt von dem ausgeschiedenen Öl ab, löst in 50 ccm Wasser und verseift während 1 Stunde am siedenden Wasser

bad, wobei auch gleichzeitig die O-Acetylgruppe verseift wird. Nach Aus-thern ergab der Abdampfrückstand, bei 0,005 Torr und 110 bis 130° Luft-bad destilliert, 240 mg eines schwach gelben, kristallisierenden Öles. Ein Schmp. von 70 bis 120° zeigte das Vorliegen eines Gemisches an. Es wird n Äther aufgenommen und so lange mit 1 n NaOH ausgeschüttelt, als sich lie Lauge noch anfärbt. Nach Ansäuern mit HCl wird wieder mit Äther erschöpft und im Vak. destilliert. Durch wiederholtes fraktioniertes Umlösen aus Äther-Petroläther konnte schließlich der Hauptteil der schwerer löslichen Verbindung rein erhalten werden. Umlösen aus Methanol-Wasser und Destillation ergab gelbliche Prismen vom Schmp. 127 bis 130°. Ausbeute 85 mg. Olivgrüne Rkt. mit $FeCl_3$. Im Mischschmp. mit obigem Dihydro-sovisnaginon XXIII vom Schmp. 129 bis 131° trat keine Depression ein.

$C_{11}H_{12}O_4$. Ber. C 63,46, H 5,77. Gef. C 63,48, H 5,58.

Die vereinigten Mutterlaugen hatten nach Destillation den Schmp. 75 bis 109°. Durch weitere fraktionierte Kristallisation ließ sich daraus keine reine Substanz mehr erhalten.

Dehydrierung zu Isovisnaginon X. 69,8 mg XXIII wurden mit 77,5 mg Pd-Mohr 20 Min. im Metallbad auf 220° erhitzt. Durch Destillation bei 1 Torr und 120 bis 130° Luftbad wird vom Edelmetall getrennt. Schmp. 112 bis 116°. Der Mischschmp. mit Isovisnaginon X liegt bei 112 bis 125°. Durch fraktionierte Kristallisation ist keine Trennung zu erreichen. Das Destillat wurde daher in 50 ccm reinstem Benzol gelöst und an einer mit Al_2O_3 (stand. nach *Brockmann*) gefüllten Säule von 12 × 100 mm chromatographiert. Nach Durchwaschen mit 2 × 50 ccm Benzol war alle Dihydroverbindung im Filtrat. Die Säule wurde dann im Soxleth mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand ergab nach Vakuumdestillation geringe Mengen an glänzenden Prismen. Nach Umlösen aus Methanol, erneuter Destillation und Umlösen aus Äther unter Druck war der Schmp. bei 132 bis 135°. Im Mischschmp. mit Isovisnaginon vom Schmp. 135 bis 136° trat keine Depression ein. Ausbeute 6 mg.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. OCH_3 15,06. Gef. OCH_3 14,81.

Die Mischungen von Chlorex mit n-Oktan und 2,2,4-Trimethylpentan.

(Binäre flüssige Mischungen XI.)

Von

H. Tschamler, F. Wettig und **E. Richter.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

Chlorex kann nicht nur, wie bereits bekannt, als selektives Lösungsmittel zur Trennung der Gruppe: Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe von den Benzolkohlenwasserstoffen oder von Olefinen verwendet werden, sondern auch, wie bereits *W. Trautvetter* (Dissertation Wien, 1941) gezeigt hat, für die Trennung der Paraffine von den Naphthenen. Über die *Chlorex* –Naphthensysteme haben wir in Arbeit II[1] und V[2] berichtet. In dieser Arbeit soll nun das Lösungsverhalten typischer *Chlorex*—Paraffinsysteme, gleichzeitig auch der Einfluß der Kettenverzweigung studiert werden. Diese Systeme bieten auch die interessante Möglichkeit, bei 20 ° C — das heißt bei eben noch *vollständiger* gegenseitiger Löslichkeit — das Verhalten der Mischungen unmittelbar oberhalb der KLT [diese liegen nach *W. Trautvetter* für n-Heptan bei 15,5°, für i-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) bei 17,5 und für n-Oktan bei 19,1° C] zu übersehen. Aus diesem besonderen Grunde wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Volumeffekte, der molekularen Oberflächenspannungen und Viskositäten bestimmt.

I. Meßmethodik.

ΔH und c_p wurden mit dem in Arbeit X[3] beschriebenen Mischungskalorimeter für kleine Mengen gemessen.

[1] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948).
[2] *H. Tschamler* und *R. Reiberger*, Mh. Chem. **79**, 394 (1948).
[3] *H. Tschamler* und *E. Richter*, Mh. Chem. **80**, 510 (1949).
[4] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162 (1948).

Die Messungen der Dichten, Brechungszahlen, Dielektrizitätskonstanten, Oberflächenspannungen, Viskositäten und die Aufnahme der Abkühlungskurven erfolgten, wie in Arbeit I[4] und V[2] ausführlich beschrieben.

II. Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

Chlorex: Die Reinigung erfolgte wie in Arbeit I[4] (physikalische Konstanten siehe Tabelle 1).

n-Oktan und *i-Oktan*: Die Kw. wurden über Na getrocknet und in einer 20-cm-Kolonne mit *Greiner-Friedrichs* Füllkörpern fraktioniert destilliert (physikalische Konstanten siehe Tabelle 1).

Wie bei allen von uns verwendeten Stoffen wurde der horizontale Verlauf der Erstarrungskurve [vgl. *H. Tschamler*, Mh. Chem. **78**, 303 (1948)] als Reinheitskriterium verwendet.

Tabelle 1. Die physikalischen Konstanten der Reinstoffe.

	Chlorex	n-Oktan	i-Oktan
Mol.-Gew.	142,98	114,22	114,22
Sdp.	178,6°	125,9°	99,4° C
Schmp.	—46,7°	—56,8°	—107,0° C
c_p^{25}	0,387	0,536	0,485 cal/g
d_{20}^{20}	1,2198	0,7026	0,6917
d^{35}	1,2026	0,6909	0,6795
d^{50}	1,1850	0,6786	0,6669
n_D^{20}	1,45743	1,39763	1,39150
ε^{20} ($\lambda = 300$ m)	20,47	1,93	1,91
γ^{20}	37,71	21,96	18,80 dyn/cm
γ^{35}	36,14	20,41	17,59
γ^{50}	34,12	18,91	—
η^{20}	2,369	0,539	0,497 cP.
η^{35}	1,729	0,450	0,418
η^{50}	1,329	0,379	0,354

III. Versuchsergebnisse und deren Deutung.

Aus Platzersparungsgründen wird bezüglich der einzelnen Versuchsergebnisse auf die Dissertationen von *F. Wettig* (Wien, 1949) und *E. Richter* (Wien, 1949) verwiesen, die im I. Chemischen Universitätslaboratorium und in der Bibliothek der Österr. Akademie der Wissenschaften einzusehen sind.

a) Die Mischungswärmen.

1. *Chlorex—n-Paraffine.*

Vorläufige Messungen der Mischungswärmen der Systeme aus *Chlorex* mit n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan bei 20° C wurden bereits von *E. Schramke*[5] durchgeführt. Wir haben für die Systeme *Chlorex*—n-Heptan

[5] Diplomarbeit, Wien, 1941.

und n-Oktan ΔH bei 25° C gemessen, wobei wir die Meßpunkte für die jeweils verdünnten Lösungen besonders dicht legten.

Abb. 1 enthält die Meßpunkte, Tabelle 2 die für runde Molenbrüche x_{Chl} aus Abb. 1 entnommenen ΔH-Werte.

Tabelle 2. Die Mischungswärmen ΔH der untersuchten Systeme bei 25° C.

Chlorex mit	Molenbruch x_{Chlorex}								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
n-Heptan	225	370	473	—	—	—	438	347	205
n-Oktan.....	243	395	495	—	—	—	470	378	220
i-Oktan	210	350	440	477	482	455	406	320	190

Im gesamten von uns untersuchten Konzentrationsbereich ist die Mischungswärme des n-Oktansystems stärker *endotherm* als die des n-Heptansystems (im Mittel um 7%). Daß die ΔH-Kurven im mittleren

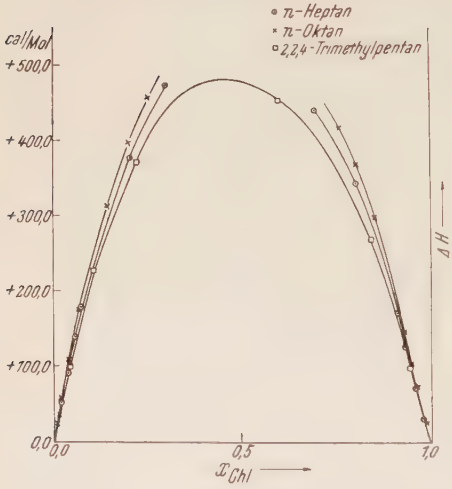


Abb. 1. Die Mischungswärmen der untersuchten Systeme bei 25° C.

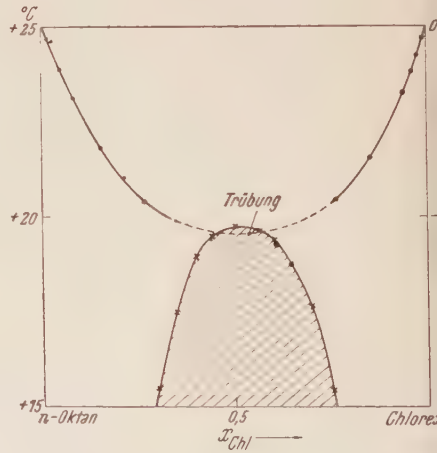


Abb. 2. ΔT_{exp} der Mischungswärmen des Chlorex-n-Oktansystems bei 25° C und Entmischungskurve desselben Systems.

Konzentrationsbereich nicht aufgenommen wurden, hat beim n-Heptansystem seine Ursache darin, daß ΔT_{exp} größer als der Meßbereich unseres *Beckmann*-Thermometers war, und beim n-Oktansystem in der durch die starke Abkühlung bedingten Unterschreitung der KLT (Trübung der Mischung!), wie dies aus Abb. 2 eindeutig hervorgeht.

2. *Chlorex—i-Oktan.*

Das i-Oktan besitzt wegen seiner Verzweigungen ein wesentlich kompakteres Molekül als das isomere n-Oktan. Auch *Chlorex* dürfte eine im Vergleich zu einer normalen Kette kompaktere Molekülgestalt besitzen (vgl. Arbeit V², S. 397 und 402). Vielleicht ist deshalb ΔH für *Chlorex*—i-Oktan weniger endotherm als für *Chlorex*—n-Oktan (im Mittel um 15% geringer).

b) Die Molwärmen der Mischungen und die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen.

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p^{25} der untersuchten Systeme.

Chlorex mit	Molenbruch x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
n-Heptan . .	0,522	0,500	0,482	0,466	—	—	—	0,415	0,404	0,395	0,387
n-Oktan . . .	0,536	0,516	0,497	0,480	—	—	—	0,429	0,416	0,406	0,391
i-Oktan . . .	0,485	0,469	0,452	0,437	0,423	0,411	0,402	0,399	0,392	0,388	0,387

Sämtliche ΔC_p-Werte der n-Paraffinsysteme sind *negativ*, und zwar beim n-Heptansystem bis zu $-1{,}3\%$ und beim n-Oktansystem bis zu $-1{,}8\%$ (geschätzt für $x_{\text{Chl}} \simeq 0{,}5$) vom additiv berechneten C_p, was eine weitere *Zunahme* des endothermen ΔH-Wertes mit *fallender* Temperatur bedingt, völlig im Einklang mit der 6 bis 10° unterhalb 25° C liegenden KLT dieser Systeme.

Beim i-Oktansystem ist ΔC_p noch viel stärker *negativ* ($\Delta C_{p\,(\max)} \simeq \simeq -4{,}5\%$). Der bei 25° C im Vergleich zu den n-Paraffinsystemen schwächer endotherme Charakter wird also offenbar durch die größere Temperaturabhängigkeit von ΔH ausgeglichen, so daß die KLT aller drei Systeme einander sehr nahe liegen.

c) Die Volumeffekte der Mischungen.

1. *Chlorex—n-Oktan.*

Nach Abb. 3 tritt hier bei 20° C (also eben noch im homogenen Mischungsgebiet!) eine gerade noch meßbare, sehr schwache *Dilatation* auf, die bis 35° noch fast ebenso schwach bleibt, bei 50° aber bereits stark ausgeprägt ist.

2. *Chlorex—i-Oktan.*

Überraschenderweise finden wir bei diesem System — trotz der hohen endothermen Mischungswärme — eine *Volumskontraktion.* Diese ist aber wiederum bei 20° (also noch sehr nahe der KLT) sehr gering, ebenso noch bei 35°, wird aber mit steigender Temperatur bemerkenswert groß (siehe Abb. 3).

Diese Befunde haben den gemeinsamen Zug, daß der Absolutwert von ΔV zwischen 50 und 35° stark abnimmt, bei weiterer Annäherung

an die KLT aber fast konstant bleibt. Eine Andeutung von anomalem Verhalten der Größe ΔV nahe der KLT wurde schon früher (Arbeit II[1], S. 228) beim Vergleich der Systeme von *Chlorex* mit Cyclohexan und Methylcyclohexan bemerkt. Auf Anomalien des ΔV nahe der KLT deuten auch die Dichtemessungen von *J. Wellm*[6] am System Anilin—Cyclohexan hin, die für 32° C (KLT: 30,5° C) und für 60° C einen vollständig verschiedenen Kurventypus des ΔV als $f(x)$ zeigen. Da Messungen von ΔV für die homogenen Gebiete unterhalb der KLT unseres Wissens nicht vorliegen, ist zur Zeit eine Diskussion dieser eigenartigen Verhältnisse noch nicht möglich. Ganz allgemein scheint ΔV und sein Temperaturgang, insbesondere nahe der KLT, für das Studium der inneren Struktur von Lösungen aufschlußreicher sein zu können, als man es gemeinhin annimmt.

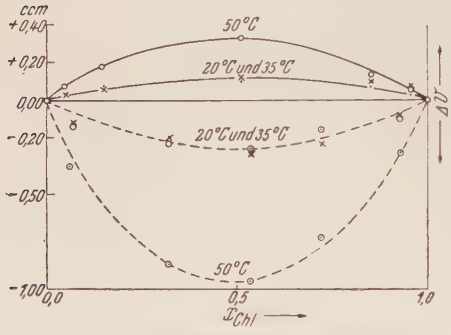


Abb. 3. ΔV-Werte der Systeme *Chlorex*—n-Oktan (——) und *Chlorex*—i-Oktan (– – –) bei 20°, 35° und 50° C.

d) Die Molrefraktionen der Mischungen.

Bei beiden Systemen sind die Molrefraktionen streng *additiv*. Mit Hilfe der bekannten Abhängigkeit der Refraktionsäquivalente von λ und ihrer Grenzwerte für $\lambda \to \infty$ haben wir die Meßgrößen R_D^{20} von *Chlorex* auf R_∞^{20} korrigiert, um damit die Elektronenpolarisation $P_{E(Chl)}$ für die folgende Abschätzung des Dipolmomentes von *Chlorex* zu erhalten. Es ergaben sich $P_{E(Chl)} = 31{,}21$ ccm (in n-Oktan) und 31,03 ccm (in i-Oktan).

e) Die Molpolarisationen der Mischungen und das Dipolmoment von Chlorex.

Tabelle 4. DK bei 20° C des Systems Chlorex—n-Oktan.

x_{Chl}	ε ($\lambda = 300$ m)
0,000	1,93
0,048	2,15
0,146	2,71
0,511	6,41
0,851	14,79
0,952	18,50
1,000	20,48

Tabelle 5. DK bei 20° C des Systems Chlorex—i-Oktan.

x_{Chl}	ε ($\lambda = 300$ m)
0,000	1,91
0,069	2,26
0,320	4,16
0,535	7,02
0,723	11,23
0,927	17,25
1,000	20,45

[6] Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 121 (1935).

Die Molpolarisationskurven der beiden untersuchten Systeme sind *überadditiv*.

Da n-Oktan und i-Oktan dipollose Flüssigkeiten sind, kann man 1. aus den P_{Chl}-x-Kurven auf den Zustand der gelösten *Chlorex*moleküle schließen und 2. aus dem Grenzwert P_{Chl} für $x_{Chl} \to O$ das Dipolmoment des *Chlorex*-Einzelmoleküls abschätzen.

Ad 1. Abb. 4 zeigt, daß P_{Chl} mit wachsendem x_{Chl} abnimmt, was auf eine Dipolassoziation mit teilweiser Kompensation der Einzelmomente

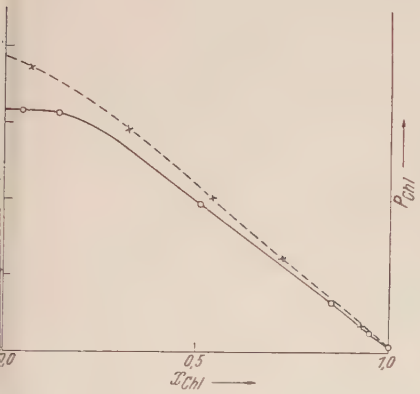


Abb. 4. P_{Chl}-Werte bei 20° C in n-Oktan und in i-Oktan.

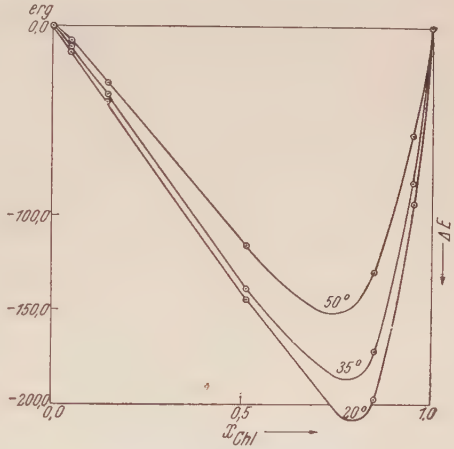


Abb. 5. ΔE-Werte des Systems Chlorex—n-Oktan 20°, 35° und 50° C.

hindeutet. Der Verlauf der P_{Chl}-Kurve in n-Oktan und auch der Grenzwert $P_{Chl} = 163$ ccm für $x_{Chl} \to O$ sind ähnlich wie die bereits in anderen, hauptsächlich in gesättigten dipollosen Lösungsmitteln gefundenen (vgl. Arbeit V², S. 401). In i-Oktan ist der Grenzwert wesentlich höher und nähert sich mit 177 ccm mehr den Werten in Benzol (180 ccm), bzw. Styrol (175 ccm).

Ad 2. In der Gleichung

$$x_{Chl} \to o \; P_{Chl} = P_E + P_A + P_O$$

sind, wenn für P_A in grober Näherung 15% von P_E genommen wird, alle Werte außer P_O bekannt, so daß aus P_O für das Dipolmoment des *Chlorex*-Einzelmoleküls bei 20° C folgende Werte abgeschätzt werden können:

Lösungsmittel	μ (Debye)
n-Oktan	2,47
i-Oktan	2,60

Für diese Werte gilt das gleiche wie das oben für die Grenzwerte $(P_{Chl})_{x \to 0}$ Gesagte.

f) Die molekularen Oberflächenspannungen der Mischungen.

Bezüglich der Größen E und ΔE vgl. Arbeit V², S. 401 bis 405. Die E-Werte der Reinstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur betragen:

Reinstoff	20°C	35°C	50°C
Chlorex	902,6	873,8	833,3 erg
n-Oktan	654,5	613,9	576,5
i-Oktan	565,8	536,0	

Abb. 5 zeigt die — entsprechend dem stark endothermen Verhalten — ungewöhnlich großen negativen ΔE-Werte; das für 20° C ermittelte

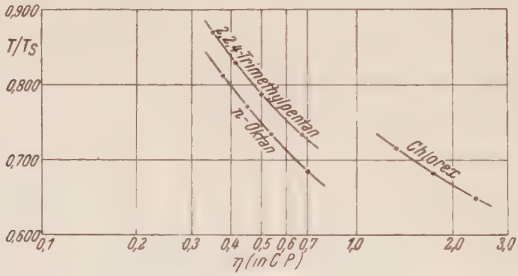


Abb. 6. Spezifische Viskositätskurven der Reinstoffe.

$\Delta E_{max} \simeq -24{,}2\,\%$ bei $x_{Chl} = 0{,}800$ dürfte einen Maximalwert für dieses System darstellen. Mit steigender Temperatur wird die gegenseitige Löslichkeit besser, dementsprechend werden auch die ΔE_{max}-Werte geringer (35°: $-23{,}1\,\%$ bei $x_{Chl} \sim 0{,}780$ und bei 50°: $-19{,}2\,\%$ bei $x_{Chl} \simeq 0{,}740$), wie dies Abb. 5 sehr anschaulich wiedergibt.

Einen auch in seiner Größenordnung ähnlichen Verlauf der ΔE-Kurven finden wir beim System *Chlorex*—i-Oktan.

g) Die Viskosität der Reinstoffe und der Mischungen.

Die *Nissan*schen spezifischen Viskositätskurven (VK) der Reinstoffe in Abb. 6 (vgl. Abb. 5 in Arbeit V², S. 407) zeigen, daß i-Oktan und *Chlorex* in den *Neigungen* der VK, die für die Molekülgestalt charakteristisch sind, sich wesentlich ähnlicher sind als n-Oktan und *Chlorex*. Dies kann für die bessere Mischbarkeit (niedrigere KLT) des *Chlorex* mit i-Oktan von Bedeutung sein.

Eine Auswertung der η-x-Kurven der Mischungen nach *Nissan* wird erst möglich sein, wenn die T_S-Werte der einzelnen Mischungen gemessen sind. Vorerst stellen wir nur fest, daß der Krümmungsgrad der logarithmischen Viskositätskurven keine Besonderheiten zeigt, das heißt, nahe bei der KLT ist $\Delta \lg \eta$ praktisch ebenso groß wie bei 50°.

h) Die Zustandsdiagramme.

Wir wollen vorausschicken, daß eine Kristallisation in den *Chlorex*

reichen Mischungen — wie in reinem *Chlorex* — nur durch Impfung zu erzwingen war.

Als „Entmischungspunkte" wurden jene Temperaturen festgehalten, bei denen die gesamten Mischungen bei starker Durchrührung gleichmäßig getrübt bleiben.

1. *Chlorex—n-Oktan.*

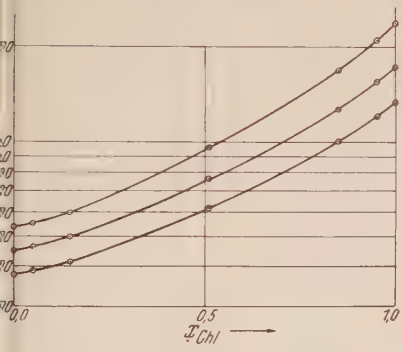


Abb. 7. lg η-x-Kurven des Systems *Chlorex* -n-Oktan bei 20°, 35° und 50° C.

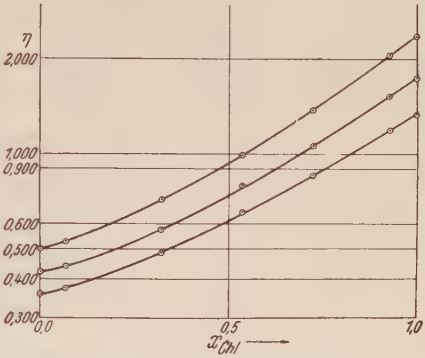


Abb. 8. lg η-x-Kurven des Systems *Chlorex*—i-Oktan bei 20°, 35° und 50° C.

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex—n-Oktan.

x_{Chl}	Erstarrungspunkt	Eutektikum	Entmischungspunkt
	°C		
0,000	— 57,1	—	—
0,011	— 57,3	— 57,5	—
0,020	— 54,5	— 57,5	—
0,023	—	— 57,5	—
0,027	—	—	— 45,6
0,034	—	—	— 40,6
0,048	—	—	— 31,6
0,070	— 48,7	—	— 22,2
0,098	— 49,1	—	— 13,1
0,134	—	—	— 2,3
0,272	—	—	13,9
0,352	—	—	17,7
0,511	—	—	19,7
0,665	—	—	18,6
0,769	—	—	14,3
0,851	—	—	3,4
0,912	— 48,6	—	— 10,4
0,935	— 48,6	—	— 21,6
0,952	— 48,3	—	— 30,1
0,979	— 48,2	—	—
0,987	— 47,7	—	—
1,000	— 47,0	—	

Wie Abb. 9 zeigt, weist das Zustandsdiagramm zwischen + 19,7° und — 48,6° eine fast über den gesamten Konzentrationsbereich laufende Zone beschränkter Mischbarkeit auf. Die KLT liegt bei 19,7° C (*W. Trautvetter* fand: 19,1° C). Das Eutektikum liegt bei — 57,5° C und $x_{Chl} \simeq 0{,}017$, der Dreiphasenpunkt $(Chl)_{fest}$ mit den zwei flüssigen Phasen bei — 48,6° C und $x_{Chl} \simeq 0{,}972$.

Aus den Grenztangenten der Erstarrungskurven lassen sich

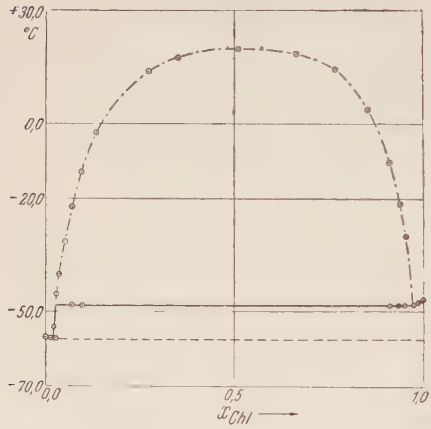


Abb. 9. Das Zustandsdiagramm *Chlorex*—n-Oktan.

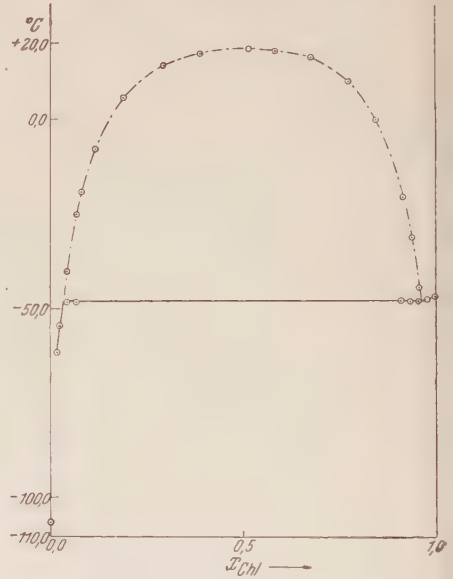


Abb. 10. Das Zustandsdiagramm *Chlorex*—i-Oktan.

die molaren Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und daraus die molaren Schmelzwärmen L_F der Reinstoffe berechnen:

Reinstoff	T_F (°K)	F_0''	L_E (cal/Mol)
Chlorex.....	226,2	7,5	1940
n-Oktan	216,1	2,1	5140

Der für *Chlorex* errechnete L_F-Wert stimmt mit den bereits von uns gefundenen sehr gut überein (vgl. Arbeit I, II und III) und auch L_F des n-Oktans paßt gut zu den bekannten Literaturwerten (4900 bis 5100 cal).

2. *Chlorex—i-Oktan.*

Das Diagramm ähnelt sehr dem des n-Oktansystems;[2] die KLT liegt bei + 18,2° C (*W. Trautvetter* fand: 17,5° C), also um 1,5° tiefer als beim n-Oktansystem. Das Eutektikum konnte wegen seiner zu geringen

Entfernung vom Schmelzpunkt des reinen i-Oktans nicht mehr aufgenommen werden.

Für die Schmelzwärme des *Chlorex* berechnen wir:

$$L_F \simeq 2200 \text{ cal/Mol.}$$

Die beiden Zustandsdiagramme erlauben eine umfassende theoretische Auswertung, über die demnächst berichtet werden wird.

Tabelle 7. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex—i-Oktan.

x_{Chl}	Erstarrungspunkt	Entmischungspunkt
	°C	
0,000	— 107,0	—
0,012	— 61,7	—
0,023	— 54,3	—
0,040	— 48,0	— 40,8
0,066	— 48,1	— 25,5
0,079	—	— 19,4
0,117	—	— 8,0
0,190	—	5,6
0,294	—	14,2
0,392	—	17,1
0,513	—	18,2
0,585	—	17,8
0,679	—	16,2
0,779	—	9,8
0,849	—	— 0,5
0,916	— 47,9	— 20,9
0,938	— 48,0	— 31,4
0,959	— 48,0	— 44,8
0,980	— 47,8	—
1,000	— 46,9	—

Zusammenfassung.

1. Die Mischungswärmen der Systeme *Chlorex*—n-Oktan und *Chlorex*—i-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) sind bei 25° C sehr stark *endotherm* (495, bzw. 440 cal/Mol Mischung bei $x_{Chl} \sim 0{,}300$) und besitzen einen *negativen* Temperaturkoeffizienten.

2. Das System *Chlorex*—n-Oktan zeigt bei 20° C — das heißt bei eben noch vollständiger gegenseitiger Löslichkeit — eine kleine Volums*dilatation*, die sich mit steigender Temperatur (35°) vorerst nur wenig ändert, dann aber (50°) deutlich ausgeprägt ist. Das System *Chlorex*—i-Oktan weist bei 20° C — also noch sehr nahe der KLT — eine geringfügige Volums*kontraktion* auf, die bei 35° noch ebenso gering ist, dann aber (50°) bemerkenswert groß wird.

3. Das Dipolmoment des *Chlorex*-Einzelmoleküls errechnet sich bei 20° C zu 2,47 (*Debye*) in n-Oktan und 2,60 (*Debye*) in i-Oktan.

4. Die Zustandsdiagramme beider Systeme sind sehr ähnlich und zeigen tiefe, fast über den gesamten Konzentrationsbereich laufende Zonen beschränkter Mischbarkeit. Die KLT des *Chlorex*—n-Oktansystems liegt bei + 19,7° C, die des i-Oktansystems bei + 18,2° C. Für die Schmelzwärme von *Chlorex* finden wir als Mittelwert 2070 cal Mol.

Herrn Prof. *L. Ebert* haben wir für wertvolle Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit zu danken.

Formaldehyd als Produkt der kalkalkalischen Spaltung von Ligninsulfosäure.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.-G., Lenzing, O.-Ö.

(Eingelangt am 23. Juni 1949. Vorzulegen in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet *K. Kratzl*,[1] daß bei der alkalischen Hydrolyse von Ligninsulfosäure als Spaltprodukt Formaldehyd gefunden wurde, nachdem bereits in einer früheren Arbeit[2] von dem gleichen Autor als Hydrolysenprodukte Acetaldehyd und Vanillin nachgewiesen worden waren.

Im folgenden sollen in Kürze Beobachtungen mitgeteilt werden, die bei einer Nacharbeitung[3] der Wärme-Druckfällung von Sulfitablaugen mittels Ätzkalk gemäß der altbekannten Arbeitsweise von *Drewsen*[4] gemacht worden sind. Bei diesem Verfahren werden Sulfitablaugen mit überschüssigem Ätzkalk versetzt und einer Druckerhitzung auf Temperaturen über 100° C unterzogen. Die Ausfällung der Lignin-substanzen erfolgt in Form unlöslicher Kalkverbindungen[5] unter gleichzeitiger partieller Abspaltung von gebundener schwefeliger Säure, die sich dann als Calciummonosulfit in den Niederschlägen vorfindet. Bei

[1] *K. Kratzl*, Mh. Chem. 80, 314 (1949).

[2] *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 143 (1948); Mh. Chem. 78, 173 (1948).

[3] Eine genaue Beschreibung der in den Jahren 1940 bis 1942 in Temperaturgebieten von 100 bis 350° C durchgeführten Versuche wird in einer späteren Mitteilung erfolgen.

[4] *V. B. Drewsen*, D. R. P. 67889 (1891).

[5] Siehe auch Schwz. P. 237399 und Österr. P. 162602.

dreistündiger Erhitzung auf 150° C werden etwa 70% der gesamten organischen Ablaugensubstanz gefällt, wobei gleichzeitig der Schwefelgehalt, bezogen auf die aschenfrei gedachte organische Substanz, auf etwa 1,2%, das heißt auf annähernd ein Fünftel des Schwefelgehaltes der ursprünglichen Ligninsulfosäure zurückgeht. Kalkfällungsprodukte, die im Temperaturgebiet von 100 bis 150° C hergestellt wurden und zufolge geringer restlicher Anteile von freiem Ätzkalk p_H-Werte von etwa 12 zeigten, wurden von der restlichen Flüssigkeit abfiltriert und im wasserhaltigen Zustand (etwa 50% Wassergehalt) in luftgefüllten Glasgefäßen bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Nach wenigen Tagen zeigte sich eine zunehmende Bildung von Formaldehyd. Der Gefäßinhalt wurde nach verschiedener Lagerungsdauer mit dest. Wasser gut durchgemischt und die Flüssigkeit anschließend abfiltriert. Im Filtrat konnte der gebildete Formaldehyd sowohl mit Dimedon, als auch mit Chromotropsäure[6] nachgewiesen bzw. bestimmt werden. Formaldehydfrei gewaschene Niederschläge gaben bei weiterer Lagerung abermals, wenn auch im geringeren Ausmaße, Formaldehydabspaltung. Die Gesamtmenge des abspaltbaren Formaldehyds zeigte sich von der Temperatur und Dauer des Sulfitablaugenfällung abhängig.

Zur Prüfung der Frage, ob die Formaldehydabspaltung tatsächlich auf die Ligninsubstanzen zurückgeht, wurden in weiteren Versuchen die Ligninsulfosäuren aus technischen Sulfitablaugen mit Chinolin gefällt, die Ligninsulfosäuren isoliert und die gereinigten Produkte der Kalkdruckfällung unterworfen. Es ergaben sich die gleichen Befunde wie bei der Kalkdruckfällung der Sulfitablaugen. Neben der Formaldehydabspaltung wurde bei einer Lagerung der wasserhaltigen Fällungsprodukte bei gewöhnlicher Temperatur keine wesentliche Bildung von Acetaldehyd oder Vanillin beobachtet. Vanillinbildung trat jedoch stets auf, wenn die Kalkfällungsprodukte von Ligninsulfosäuren im trockenen Zustand an der Luft gelagert wurden. Bildung geringer Vanillinmengen wurde ferner beobachtet, wenn Kalkfällungsprodukte von Ligninsulfosäuren, die bei längerer Lagerung im wasserhaltigen Zustand die Hauptmenge ihres Formaldehydes abgegeben hatten, anschließend im getrockneten Zustand der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt wurden. Die Aufeinanderfolge von Formaldehydabspaltung und Vanillinbildung läßt die Frage offen, ob diese Erscheinungen auf einen gleichartigen Seitenkettenbau und verschiedenen Mechanismus der Spaltungsreaktion oder aber auf Unterschiede in der Struktur der Seitenkette zurückgehen.

Werden Kalkligninfällungen im frischen Zustand einer Oxydation, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd unterworfen, dann spalten sie bei der

[6] *Th. Kleinert* und *E. Srepel*, Mikrochem. **33**, 328 (1948).

Lagerung im feuchten Zustand bei Gegenwart von freiem Ätzkalk keinen oder nur sehr wenig Formaldehyd ab. Dieser Befund spricht für die Auffassung von *K. Freudenberg*[7] und *E. Plankenhorn*, derzufolge der aus Lignin abspaltbare Formaldehyd einer endständigen Carbinolgruppe der Seitenkette entstammt.

[7] *K. Freudenberg* und *E. Plankenhorn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 149 (1947).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Tschamler, H. und **E. Richter.** Über binäre flüssige Mischungen X. Ein Mischungskalorimeter für kleine Mengen 510

Bretschneider, H. Über Acetylderivate des opt.-akt. Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols (Adrianol, m-Synephrin) und die Synthese des (+)-Dimethylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols. (7. Mitteilung.) 517

Bretschneider, H. Untersuchung der Waldenschen Umkehr des opt.-akt. Methylaminomethyl-3-oxyphenylcarbinols nach H. Legerlotz. (8. Mitteilung.) 530

Galinovsky, F., H. Goldberger und **M. Pöhm.** Über das Laburnin, ein Alkaloid aus Cytisus laburnum 550

Kofler, A. und **L.** Über die Hydrate des g-Strophanthins (Quabain) ... 555

Gruber, W. und **K. Horváth.** Synthese von Isovisnagin 563

Tschamler, H., F. Wettig und **E. Richter.** Die Mischungen von Chlorex mit n-Oktan und 2,2,4-Trimethylpentan. (Binäre flüssige Mischungen XI.) 572

Kleinert, Th. Formaldehyd als Produkt der kalkalkalischen Spaltung von Ligninsulfosäure. (Kurze Mitteilung.) 582

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Das Standardwerk der quantitativen organischen Mikroanalyse ist wieder lieferbar. Soeben erschien:

F. Pregl

Quantitative organische Mikroanalyse

Neubearbeitet von

Dr. H. Roth

Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof (Rheinpfalz) der I. G. Werke: Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen

Sechste Auflage. Unveränderter Nachdruck der fünften Auflage 1946.
Mit 80 Textabbildungen. XI, 317 Seiten. 1949
In Leinen geb. S 74.—, sfr. 32.—, $ 7.40

Soeben erschien:

Mikrochemie

vereinigt mit

Microchimica Acta

Schriftleitung:
A. A. Benedetti-Pichler, New York, **F. Schneider**, New York, **M. K. Zacherl**, Wien

Band XXXIV, Drittes Heft

Mit 36 Textabbildungen. 116 Seiten. (Abgeschlossen am 12. Juni 1949)
S 44.—, sfr. 19.10, $ 4.40

Inhaltsverzeichnis: **Poe, Charles F., Norman F. Witt,** and **Allan S. Snodgrass.** Derivatives of Evipal, Alurate, and Phanodorn. — **Benedetti-Pichler, A. A.** Suggestions to the Calibration of Weights. — **Fischer, R.** und **L. Chalupa.** Zum Nachweis narkotisch wirkender Substanzen in biologischem Material. — **Flaschka, H.** und **H. Spitzy.** Die gravimetrische und maßanalytische Mikrobestimmung von Kalzium mit Cyanoferrat(II)-Ion. — **Leipert, Th.** Über die Hypobromitmethode zur Schnellbestimmung des Reststickstoffs. — **Beck, G.** Bestimmung des Scandiums mit Chinalizarin und über die Beziehungen des Scandiumpyrophosphates zum Scandiumphytat. — **Erdos, J.** Ein Verfahren zur Mikro-Schwefelbestimmung. — **Pantlitschko, M., H. Benger** und **J. Schmid.** Die Bestimmung kleiner Antistinmengen in biologischem Material. — **Schöniger, W.** Ein handlicher Wasserstoffentwicklungsapparat. — **Benedetti-Pichler, A. A.** Accuracy and Precision of Richard's Method for the Calibration of Weights. — **Schöniger, W.** Ein Autoklav für kleine Flüssigkeitsmengen. — **Fischer, R.** und **E. Neupauer.** Die kritische Mischungstemperatur zur Kennzeichnung und Bestimmung kleinster Flüssigkeitsmengen (II. Mitteilung). — **Lieb, H.** und **W. Schöniger.** Über Methoden zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. — Buchbesprechungen. — Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria